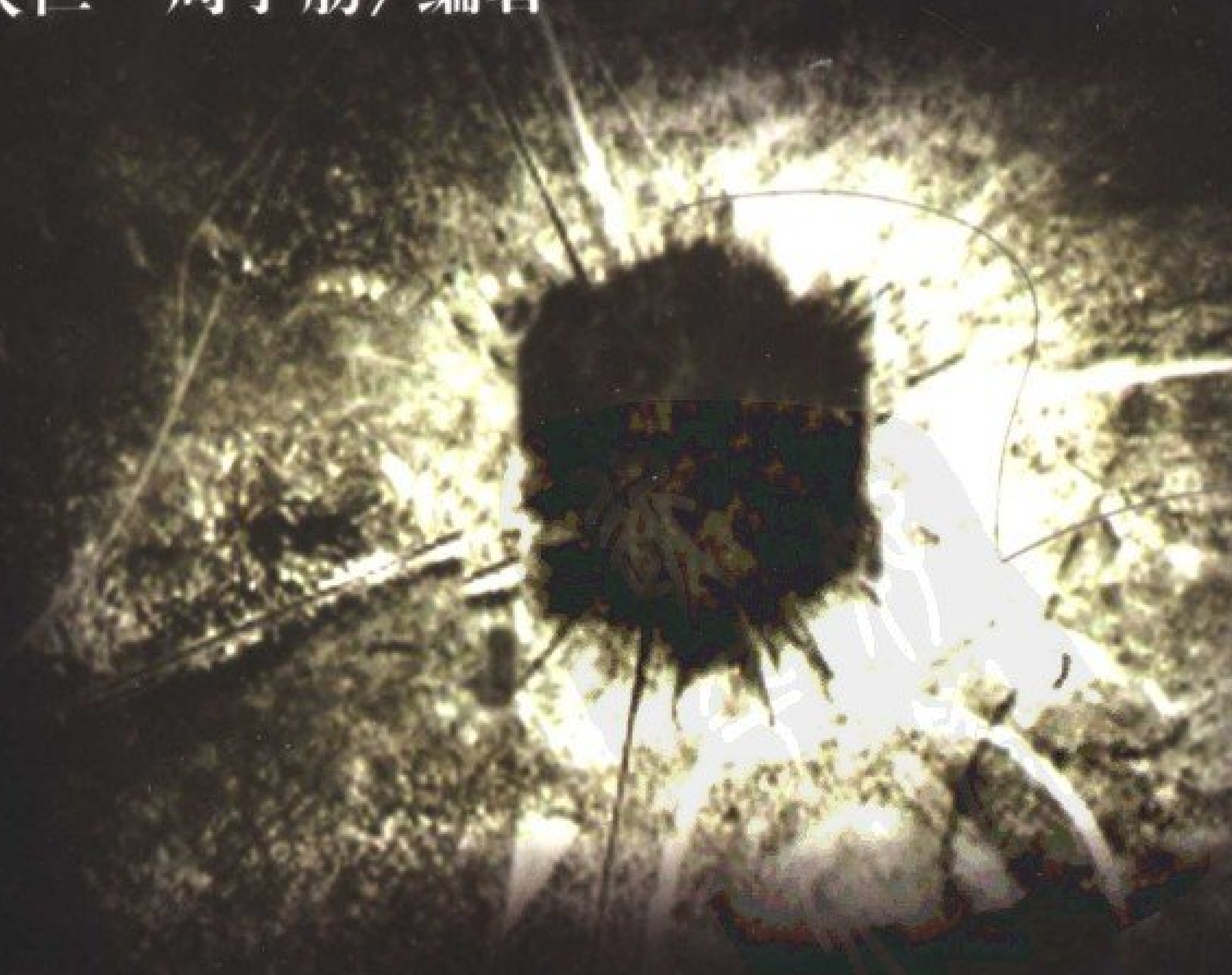
张永德/主编

物理学大题典

热学 热力学 统计物理 5

A Grand Dictionary of Physics Problems And Solutions

郑久仁 周子舫/编著





科学出版社
www.sciencep.com
中国科学技术大学出版社

物理学大题典

20年磨一剑　30位资深教授合作的结晶
150位高才生的灵性显现

《物理学大题典》是中国科学技术大学30位资深教授长期鼎力合作的成果。这套大型大学物理题解丛书的前身是在中国物理学界久负盛名的《美国物理试题与解答》丛书。《美国物理试题与解答》是CUSPEA项目的成果，内容主要是美国名牌大学研究生院的入学试题解答。本次修订工作历时近2年，丛书除继续涵盖力、热、光、电、近代物理到四大力学全部基础物理学内容之外，还包括了原子核物理、粒子物理、凝聚态物理、等离子体物理、天体物理、激光物理、量子光学和量子信息物理等内容，大体涵盖了当前综合性大学全部本科物理课程的内容。本次修订补充了近年美国的考题、中国的考题和俄罗斯等国的考题，也有一些题目源自编委们的科研工作成果。

《物理学大题典》以先进的教育理念为指导，注重物理、注重学科交叉、注重与科研结合，富于"当代感"，是物理系师生的必备工具书。

热学 热力学 统计物理 ⑤

①《力学》　②《电磁学与电动力学》　③《光学》
④《原子亚原子与相对论物理学》　⑤《热学 热力学 统计物理》
⑥《量子力学》　⑦《固体物理及物理量测量》

O-2240.0101

ISBN 7-03-015491-6



ISBN 7-03-015491-6
定　价：46.00 元

《物理学大题典》编委会

前　言

物理学，由于它在自然科学中所具有的主导作用，在人类文明史中，特别是在人类物质文明史中，占据着极其重要的地位. 经典物理学的诞生和发展曾经直接推动了欧洲物质文明的长期飞跃. 20 世纪初诞生并蓬勃发展起来的近代物理学，又造就了上个世纪物质文明的辉煌. 自 20 世纪末到 21 世纪初的当前时代，物理学正在以空前的活力，广阔深入地开创着向化学、生物学、生命科学、材料科学、信息科学和能源科学渗透和应用的新局面. 在本世纪里，物理学再一次直接推动新一轮物质文明飞跃的伟大进程已经开始.

但是，发展到目前的物理学宽广深厚，累积的知识浩瀚无垠. 教授和学习物理学都是一个相当艰苦而漫长的过程. 在这个漫长过程的许多环节中，做习题是其中必要而又重要的环节. 做习题是巩固所学知识的必要手段、是深化拓展所学知识的重要练习，是锻炼科学思维的体操. 习题对于教师和学生双方都是重要的.

然而，和习题有关的事都是很不起眼的事. 在有些人眼光中，求解和编纂练习题是全部教学活动中相当次要的环节. 习题集也确实是所有著作中"最低层"的，大约只有"傻子"们才肯做的事. "聪明人"常会找诸如习题集不应当出之类的理由，光明正大地规避掉.

但是，在教授和学习过程中，只要是需要的，都是合理的，也总得有人去做才行. 于是我们编委会的这些人，本着甘为孺子牛的精神，平时在科研和教学中一道题一道题地积累，现在又一道题一道题地编审，花费了大量时间做着这种不起眼的事. 大家觉得，这件事终究是教与学双方共同需要的，也就是有益的. 正如一个城市基础建设中，不能都去做地面上的摩天大楼和纪念碑等"抢眼球"的事，也还需要做诸如修建马路、下水道等基础设施的事.

这套《物理学大题典》的前身是中国科学技术大学出版社出版的《美国物理试题与解答》丛书(7 卷). 那套丛书于 20 世纪 80 年代后期由张永德发起并组织完成，内容包括普通物理的力、热、光、电、近代物理到四大力学的全部基础物理学. 出版时他选择了"中国科学技术大学物理辅导班主编"的署名方式. 自那套丛书出版之后，虽历经 10 余年，仍然有不断的需求，于是就有了现在的这套丛书——《物理学大题典》.

现在这套《物理学大题典》丛书的内容，除继续涵盖力、热、光、电、近代物理到四大力学全部基础物理学内容之外，还包括了原子核物理、粒子物理、凝聚态物理、等离子体物理、天体物理、激光物理、量子光学和量子信息物理等内容. 就是说，追踪不断发展的科学轨迹，现在这套丛书仍旧大体涵盖了综合性大学全部本科物理课程的内容.

这次重新编审中，大部分教师仍为原来的，但也增加了一些新的成员. 这次出版经大家着力重订和大量扩充，又耗时近两年而成. 总计起来，这套丛书前后历时近 20 年，耗费了 30 余位富有科研和教学经验的教授、近 150 位 20 世纪 80 年代和现在的研究生及高年级本科生的巨大辛劳. 丛书确实是大家长期共同劳动的结晶.

《物理学大题典》中包括了大量的美国物理试题. 一般说来，美国物理试题涉及的数学并不繁难，但却或多或少具有以下特色：内容新颖，富于“当代感”；思路灵活，涉及面宽广；方法和结论简单而实用，试题往往涉及新兴和边沿交叉学科；不少试题本身似乎显得粗糙但却抓住了物理本质，显得“物理味”很足. 纵观这些，我们深切感到，这些题目的集合在一定程度上体现了美国科学文化的个性及思维方式的特色. 惟鉴于此，我们不惮繁重，集众多人力而不怯，耗漫长岁月而不辍，还是值得的.

至于这次扩充修订所增添的大量题目，也是本着这种精神，摘自大家各自的科研工作成果，或是来自各人的教学心得，实是点滴聚成.

这里要强调指出，对于学生，确实有一个如何正确使用习题集的问题. 有的同学，有习题集也不参考，咬牙硬顶，一个晚上自习时间只做了两道题. 这种精神诚应嘉勉，但效率不高，也容易挫伤学习积极性，不利于培养学习兴趣；也有的同学，逮到合适解答提笔就抄，这样做是浮躁的、不踏实的. 这两种学习方法都不可取. 我们认为，正确使用习题集是一个“三步曲”过程：遇到一道题，先自己想一想，想出来了自己做最好；如果认真想了一些时间还想不出来，就不要老想了，不妨翻开习题集找答案，看懂之后，合上书自己把题目做出来；最后一步，要是参考习题集做出来的，就用一两分钟时间分析解剖一下，找找自己存在的不足，今后注意. 如此“三步曲”下来，就既有效率又踏实了. 本来，效率和踏实是一对矛盾，在这类“治学小道”之下，它俩就统一起来了. 总之，正确使用之下的习题集肯定能够成为学生们有用的“爬山”工具.

丛书这次重订扩充工作是在科学出版社胡升华博士的倡议和支持下进行的. 没有他的推动，这套丛书面世是不可能的. 同时，在这次重订扩充工作里，我们得到了中国科学技术大学的部分教学资助，以及编委会中郭光灿和周又元两位院士和刘万东教授的支持. 对于这些宝贵的支持，谨表示深切感谢.

本卷是在《美国物理试题与解答 · 热力学与统计物理学》(郑久仁，中国科学技术大学出版社，合肥，1986 年)一书的基础上完成的. 热学和热力学部分由 159 题扩充为 246 题，统计物理部分由 208 题扩充为 345 题.《美国物理试题与解答 · 热力学与统计物理学》中的题，主要选自美国哥伦比亚大学、加州大学伯克利分校、麻省理工学院、威斯康星大学、芝加哥大学、普林斯顿大学、纽约州立大学布法罗分校等大学的试题与习题；解题的人有冯平、王海达、张正平、姚德民、贾云发等. 这次的扩充，主要取自我们多年在教学与科研中的积累，并参考了李洪芳、汪志诚、李政道、朗道、帕斯里亚等人的热学、热力学及统计物理著作. 本书共 11 章，周子舫主要承担了前 5 章(热学和热力学部分)的工作，郑久仁主要承担的是后 6 章(统计物理部分)的工作. 我们在习题的收集、草拟、解答、编排、筛选、补充及审校等过程中，投入了大量的时间和精力；期望通过对多种类型、多种条件下的问题，从不同角度用不同方法的处理，能让读者加深对物理内容、物理图像、量级及精神实质的理解和掌握，获得用理论解决实际问题的某种启示，使本书能成为读者在学习热学、热力学、统计物理时可资利用的一份资料.

编审者谨识

2005 年 5 月

题意要览

1.1　简述等容气体温度计、温差电偶温度计及热敏电阻温度计的基本原理和特点.

1.2　简述三种能精确测温的温度计.

1.3　道尔顿温标.求道尔顿温度 τ 与摄氏度 t 之间的关系.

1.4　已知用某气体的定压温标和定容温标测得的温度相等,求气体的状态方程.

1.5　求空气的平均摩尔质量、密度及各组分的分压强和密度.

1.6　已知系统 A 和 C 以及 B 和 C 处于热平衡时满足的方程,试由热力学第零定律求系统 A、B 及 C 的状态方程.

1.7　求双金属片因热膨胀弯曲时的曲率半径 R.

1.8　求气体迭特里奇状态方程 $p(V-b)=RT\exp(-a/RTV)$ 的第二和第三位力系数.

1.9　已知一顺磁物质的 $(\partial H/\partial T)_m$ 和 $(\partial m/\partial T)_H$,求状态方程.

1.10　实验测得某气体的 $(\partial V/\partial T)_p$ 及 $(\partial V/\partial p)_T$,求状态方程及 c_p.

1.11　已知某气体的体膨胀系数 α 和等温压缩系数 κ_T,求状态方程.

1.12　两个热容量分别为 c_1 和 c_2 的系统,热接触后达到共同温度 T_f,求初态温度 T_i.

1.13　证明 $c_p-c_v=[p+(\partial U/\partial V)_T]\cdot(\partial V/\partial T)_p$,并求范德瓦耳斯气体的比热容差.

1.14　已知范德瓦耳斯气体的内能,求 c_v,c_p.

1.15　已知一个固体的密度,质量和线膨胀系数,求 c_p-c_v.

1.16　求理想气体绝热自由膨胀后的温度.

1.17　求理想气体在等温膨胀过程中所做的功及绝热膨胀后终态的温度.

1.18　求氮气在等压下加温到 100℃时吸收的热量,内能增加量及对外做的功.

1.19　求单原子分子理想气体在等温和等压膨胀过程所做的功及吸收的热量.

1.20　一个为压缩空气而设计的压缩机用来压缩氦气时会出现过热现象,试解释之.

1.21　试在 p-V 图上画出单原子分子及双原子分子理想气体的等温压缩与绝热膨胀过程图,比较它们做的功的大小.

1.22　求氦气在等压过程和绝热膨胀过程中吸收的热量,对外做的功以及内能的改变.

1.23　氦气与氮气的混合理想气体,经绝热压缩到体积减少 1%时,气体的温度和压强各为多少?

1.24　以恒力 F 推动活塞后,气缸内的气体达到了新的平衡.求气体的温度和体积,以及内能和焓的增量.

1.25　压强为 p_0 的空气流入绝热箱内,求当箱内外压强相等时,箱内气体的温度和箱内气体的摩尔数.

1.26　一定质量的理想气体,经一准静态过程从状态 A 到达状态 B.试用 p-V 图上的图形的面积来表示系统在该过程中所做的功,气体内能的增量及吸收的热

量.

1.27　一个绝热可移动活塞把气缸内气体分成等体积的 A 和 B 两部分. 缓慢加热气体 A,活塞移动,直到气体 B 的压强为 $3p_0$,求气体 A 吸收的热量 Q.

1.28　磁性材料在等温过程和等磁场过程中都使磁矩增加一倍,求外界所做的功,且在 H-M 图上表示这两个过程.

1.29　求大型螺线管的电功率,冷却水的流量以及电流从 0 增加到设计值的 99%所需的时间.

1.30　一空气泡从海底浮出海面,求在上浮过程中气泡对外做的功及吸收的热量.

1.31　浮沉子下沉至深度 h 时,外压强从 p_0 增加到 $2p_0$,求下沉速度 v.

1.32　一个可以自由膨胀的氢气球在上升过程中所受的浮力是否变化? 它最多能挂多少重物?

1.33　一个不可膨胀的热气球,试求热空气的温度和它上升高度、加速度之间的关系,并求气球在平衡高度附近的运动规律.

1.34　一定量的气体被一个带有弹簧的活塞封闭在气缸内,求当气体吸收热量 Q 时活塞上升的高度.

1.35　打开真空容器的活门,让大气冲入容器内,求冲入容器内的气体的温度和体积.

1.36　钢棉在纯氧中氧化,求系统对外做的功和内能的变化.

1.37　克列门和德索姆测定绝热指数 γ 的实验:求绝热指数 γ 和压强之间的关系.

1.38　求小球在玻璃瓶口内做绝热振动时的振动频率与绝热指数之间的关系.

1.39　气体在等温压缩过程及绝热压缩过程中的声速.

1.40　求一个黑体薄膜对黑体辐射的屏蔽作用.

1.41　加入热膜可以减少辐射损失. 在两个平行平面黑体间加入一个反射率为 R 的平面,求平衡温度和净能流的变化.

1.42　求两块温度分别为 T_1 和 T_2 的平行板之间的能流. 如果在两板之间插入 n 块同样的黑体板,求能流 W.

1.43　一个球形黑体被一个黑体球壳包围. 求装入辐射罩前后,球体冷却速率的比值.

1.44　由太阳常数求太阳表面的温度.

1.45　由地球表面温度求太阳表面的温度,并阐明玻璃房内的温度通常大于地球表面平均温度的原因.

1.46　由太阳表面温度求地球表面的温度及地球所受到的辐射压.

1.47　由太阳到地球的辐射通量求海王星的表面温度.

2.1　一个蒸气机工作在高低温热源之间,输入的热量 Q 给定. 求热机所做的最大功.

2.2　何谓卡诺循环? 在 p-V 图及 S-T 图上表示之,并给出卡诺热机的效率.

2.3　有两个同样的卡诺热机,其工质分别是 1mol 单原子分子理想气体及 1mol 双原子分子理想气体. 求两个热机对外做的功的比值 W'/W.

2.4 有两个全同的但温度分别为 T_1 和 T_2 的物体，在两物体间运行一卡诺热机，直到两物体达到共同温度 T_f，求热机所做的功.

2.5 水力机输入温度为 T_1 和 T_2 的等量的冷热水，并以温度 T 喷出，求最大喷出速度.

2.6 温差发电和落差发电所能利用的能量不同，试比较其大小.

2.7 热机由两个等压过程和两个绝热过程组成，工质为理想气体. 求效率.

2.8 以功率为 W 的泵浦从河水中吸热给建筑物供暖，求建筑物的平衡温度，并与直接供热进行比较.

2.9 由煤的燃烧发电得到电能，试比较用电炉加热和用热泵加热对民房供暖所能提供的热量.

2.10 空调机从室内吸热，向室外放热. 求空调机的效率及室内能达到的最低温度.

2.11 用 p-V 图和 H-S 图表示卡诺致冷机的循环过程，并求外界所做的功.

2.12 在两极钻一口深井，以井底和地面环境作热源驱动一个热机，求热机效率. 功率 $P=10^5$kW 的电站每秒能由 -40℃的冰产生多少千克 0℃的水.

2.13 一个热机从温度为 T_0 的热源吸热，使一盒空气的温度从 T_0 升到 T_1，求外界对热机所做的最小功 W.

2.14 一个可逆热机从温度为 T_2 的一定量气体中吸热，并向温度为 T_1 的热源放热，求热机从气体中吸收的热量，气体的熵变及热机所做的功.

2.15 一个热机工作在两个不同温度的热源之间，求对外做的功及系统的熵变.

2.16 1mol 理想气体从 (T_1,V_1) 状态变到 (T_2,V_2) 状态，求熵的改变量. 求由绝热膨胀过程，等压压缩过程及等容加热过程组成的循环过程的效率.

2.17 一个物体的熵 $S=A(NVU)^{1/3}$，求各热力学量. 若有一热机工作在温度不同的这样两个物体之间，求末态温度 T_f 的范围及对外所做的最大功.

2.18 用电阻丝加热水，使水温升高，求水的内能及熵的变化. 求工作在水和 $t_1=20$℃的热源之间的热机的最大输出功.

2.19 以顺磁物质作为卡诺致冷机的工质，求一个循环中吸收的热量以及外界对工质所做的功.

2.20 以电容器的充放电构成一个循环，求外界所做的功及电容器的 $\mathrm{d}V/\mathrm{d}T$.

2.21 理想气体经历的多方膨胀过程，等温压缩过程及等容压缩过程构成一个循环，求循环过程中所做的功和多方膨胀过程中所做的功之比.

2.22 若理想气体的 $\gamma=\gamma(T)$，证明该气体的可逆卡诺循环的效率保持不变.

2.23 求由两个绝热过程和两个等容过程组成的奥托循环的效率.

2.24 设一个热机工作在两个温度和比热容都不同的物体之间，求热机最大的输出功.

2.25 一个致冷机工作在两个初温和热容量都相同的物体间，使一个物体冷却到 T_2，求所需的最小功.

2.26 一卡诺循环包含有气、液两相的转变，求工质所做的净功.

2.27 若在循环过程中，热源的最高和最低温度分别为 T_1 和 T_2，证明该循环的效率

不超过 $1-T_2/T_1$.

2.28　一个可逆致冷机工作在两个 1mol，25℃的水之间，使作为冷源的水全部变成0℃的冰，问热源有多少水变成100℃的水蒸气，对致冷机需做多少功？

2.29　一可逆卡诺热机工作在两个物体和一个热源之间，求当热机不能再运行时，热机输出的总功及热源吸收的热量.

2.30　一个可逆热机工作在三个温度不同的热源之间，从一个热源吸热 Q，对外作功 W，求各热源吸收的热量及各热源的熵变.

2.31　以热辐射为热机的工作物质，利用卡诺定理，求辐射场的能量密度.

2.32　比较理想致冷机和实际致冷机的致冷系数，熵变和对外做的功.

2.33　1kg，0℃的水与100℃的热源接触，求平衡时水和整个系统的熵变，欲使整个系统的熵变为零，水应如何从0℃变到100℃.

2.34　求1g，−196℃的液氮和1g，20℃的氮气之间的熵差.

2.35　1g 原子银从0℃等容加热到30℃，求熵变.

2.36　求氮气在等压膨胀和绝热膨胀过程中对外做的功，内能及熵的增量.

2.37　1 mol 理想气体的体积分别经可逆等温膨胀与自由膨胀从 V_1 增加到 $2V_1$，求气体和整个系统的熵变.

2.38　很快拉动活塞，使气体体积从 V_1 瞬间增加到 V_2，求气体的温度，压强及熵的变化.

2.39　在快速和缓慢地推动或拉动活塞过程中，活塞中气体的 ΔT，ΔU，ΔS 和 ΔP 的值是正，是负或是零？

2.40　突然移走隔离气体的薄膜，求气体的终态温度及熵变.

2.41　一根均匀棒的两端分别与冷、热源接触，求将热源撤离后棒的熵变.

2.42　求混合气体在绝热压缩过程中温度和压强的变化.

2.43　用打开隔板和拉动半透膜两种方法使气体混合，分别求出气体和热库的熵变.

2.44　求盐水溶液的混合熵，求渗透压所做的功.

2.45　求辐射场的熵；求辐射场膨胀时，辐射场的温度 T 和半径 R 之间的关系.

2.46　求一个系统与 (1) 一个热源，(2) 多个热源接触后，系统和热源的熵变.

2.47　用热量 Q，熵 S 和温度 T 定义定压比热，求1kg，0℃的水与一个或多个热源接触后水和热源的熵变. 的功.

2.48　一个温度为 T_i 的物体与温度为 T_f 的热源在定压下接触而达到平衡，求总的熵变 ΔS，并证明 $\Delta S>0$.

2.49　求范德瓦耳斯气体在自由膨胀中的熵变.

2.50　由固体的状态方程和比热，求固体的内能、熵和 c_p.

2.51　求均匀铜杆在4种不同情形下的熵变.

2.52　已知某物质内能只是温度的函数，且 $\alpha\ll1$，求在恒压下，当温度由 T_0 变到 T 时该物质的熵变.

2.53　求弹簧从振动到最后静止的过程中宇宙的熵变.

2.54　钢瓶内的高压氦气缓慢流入一个空的气球中，求钢瓶内外气体的熵和内能的

改变.

2.55 绝热圆筒内,活塞两边气体的温度不相等,求热平衡前后气体的熵变.

2.56 体积为 V_1 的平衡辐射场,经反射进入体积为 V_2 的空腔中,求终态辐射场的温度及熵的增量.

2.57 范德瓦耳斯气体经历自由膨胀,求 $\Delta U,\Delta T,\Delta S$ 及分子吸引力所做的功 $A_{分子}$.

2.58 理想气体经历不可逆等温膨胀过程,求气体和热源的熵变.

2.59 (1) 求在 T-S 图中为一直角三角形的循环过程的效率;(2) 求两种不同液体混合前后的熵变.

2.60 已知一根塑料棒的张力和热容量,求棒的熵 $S=S(T,V)$. 绝热拉伸时,棒的温度是上升还是下降?

2.61 设一条橡皮带的张力 $X=A(l)T$,且 $A>0$,证明内能 U 只是温度的函数,且$(\partial S/\partial l)_T<0$.

2.62 证明:p-V 图上的两条绝热线不相交.

2.63 用热力学第二定律证明存在光压.

3.1 指出哪类系统满足所列的热力学条件.

3.2 若已知某种理想气体的熵 $S=S(n,U,V)$,求 c_v 和 c_p,求 p 恒定时的能量密度.

3.3 证明理想气体的定压比热容 $c_p=c_v+k$,证明在绝热过程中有关系 $pV^{\gamma}=$常数.

3.4 求简单气体的比热差 c_p-c_v.

3.5 已知某物质的状态方程及内能方程,试确定方程中的常数.

3.6 证明节流膨胀过程是等焓过程,且$(\partial T/\partial p)_H=V(T\alpha-1)/c_p$. 理想气体能否通过节流致冷?

3.7 求证:绝热减压降温系数 μ_s 与焦-汤系数 μ 之差 $\mu_s-\mu=V/c_p>0$.

3.8 求理想气体的自由能,求气体在等温膨胀过程中所做的功.

3.9 讨论范德瓦耳斯方程中参数 a,b 的物理起源,求范氏气体在等温膨胀过程中自由能和内能的变化.

3.10 已知某系统的吉布斯函数 $G(T,p)$,求定压比热容 c_p.

3.11 若一个物体的压强为 p,温度为 T,则$(\partial(\text{放出的热量})/\partial p)_T=T(\partial V/\partial T)_p$.

3.12 证明 $\partial(T,S)/\partial(x,y)=\partial(p,V)/\partial(x,y)$,并由此导出麦克斯韦关系式.

3.13 证明等压膨胀系数 α,等容压缩系数 β,等温压缩系数 κ 与相应的绝热过程量之比为 $\alpha/\alpha_s=1-\gamma;\beta/\beta_s=1-\gamma^{-1};\kappa/\kappa_s=\gamma$.

3.14 对于 pVT 系统,证明$(c_p-c_v)\dfrac{\partial^2 T}{\partial p\partial V}+\left(\dfrac{\partial c_p}{\partial p}\right)_V\left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_p-\left(\dfrac{\partial c_v}{\partial V}\right)_p\left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_V=1$.

3.15 已知一个系统的吉布斯函数 $G(T,p)$,求系统焓的表达式.

3.16 某物质在熵为 S_0 的膨胀过程中做功 $W_0=AS_0\ln(V/V_0)$,温度 $T=A(V/V_0)\cdot(S/S_0)^n$,求该物质的内能和压强,及在熵为 S 的膨胀过程中物质所做的功.

3.17 已知某种气体的状态方程及气体在 $V\to\infty$时的热容量 $C_V^0(T)$,求该气体的自由能 F,并导出 U,S,H 和 G 的表达式.

3.18 试计算范德瓦耳斯气体的热膨胀系数 α,c_p-c_v,以及气体在 T 不变,体积从 V_1

变到 V_2 的过程中的熵变 S_2-S_1.

3.19 黑体辐射. 已知辐射场的压强 $p=u/3$，求辐射场的能量密度 $u=aT^4$.

3.20 试求平衡辐射的定容比热容 c_v，定压比热容 c_p，以及 c_p-c_v.

3.21 一个系统的 c_v 及 p 给定，求系统的内能，熵及吉布斯函数.

3.22 已知水的膨胀系数，求水从表面流到贮水池底时温度的改变.

3.23 1g，20℃，压强 10^4atm 的水经多孔塞后压强降为 1atm，求出射水的状态.

3.24 液体表面膜的表面张力系数 $\sigma=\sigma(T)$，且 $d\sigma/dT<0$，问在等温膨胀时是吸热还是放热？在绝热膨胀时是升温还是降温？

3.25 已知弹性弦的弹性系数，线膨胀系数和热容量，求弦的热力学基本方程. 当弦可逆等温拉伸时所做的功 W，以及 ΔF，ΔU，ΔS 和 Q.

3.26 讨论橡皮带拉伸时，熵是增加还是减小？线膨胀系数 α 是正的还是负的？

3.27 棒的一端挂一个重物 W，当给棒加热 δQ 时，求棒长的变化 δL.

3.28 求弹性圆柱体的熵，并给出棒等温拉伸时吸收的热量和绝热拉伸时温度的改变率.

3.29 已知橡皮筋 $(\partial T/\partial x)_S>0$，求 $(\partial S/\partial x)_T$ 和 $(\partial U/\partial x)_S$ 的符号.

3.30 已知橡皮带的张力 $t=AT(x/l_0-l_0^2/x^2)$，C_x 为常数，求 E，S 以及橡皮带从 l_0 绝热拉伸到 $1.5l_0$ 时末态的温度.

3.31 一个系统由一导热的，可移动的活塞分隔成体积相等的两部分的理想气体组成，两部分气体的温度和压强不相等，求平衡时气体的温度、压强和总熵的增量.

3.32 氖气和氩气被一活塞隔开，初始时两边气体的压强不相等，求平衡时系统的温度、体积比、熵变，以及去掉活塞后的附加熵增.

3.33 一个绝热系统由可移动活塞隔开的两部分温度相等，但是体积和压强不相等的理想气体组成，求平衡时气体的温度、压强、总熵和总内能的改变.

3.34 当长颈瓶内的生牛奶由于奶油上浮和牛奶下沉而分离时，瓶底的压力是增大还是减小？

3.35 求绝热大气模型下的 $\rho(z)$ 和 $p(z)$.

3.36 求在等温大气模型下的 $n(z)$，估计半数分子处于其下的高度，并证明在绝热大气假设下温度随高度增加而线性减小.

3.37 假设大气绝热上升，且在 z 小时有 $p=p_0(1-\alpha z)$，$T=T_0(1-\beta z)$，求 α 和 β.

3.38 分别求等温大气和绝热大气下的 dp/p，并且求在绝热大气假设下的 dT/dz 和 $p(z)$.

3.39 证明引力场中的等离子体必须加一均匀电场 $\boldsymbol{E}=-(Am_p-m_e)\boldsymbol{g}/(1+z)|e|$，若这一方程对太阳也成立，试估计太阳表面的电量.

3.40 由自旋系统的自由能求外磁场，并讨论自由能的凸性.

3.41 阐述绝热去磁降温原理，以及限制用此法继续降温的因素.

3.42 有一个顺磁系统，已知 $(\partial S/\partial H)_T=-CH/T^2$，求磁化强度和温度的关系.

3.43 某种磁性盐的磁化率和比热已知，初始磁场和初始温度给定，求绝热去磁后系

统末态的温度.

3.44 一个处于均匀外磁场和绝热环境的顺磁系统,磁矩和比热已知.当绝热去磁时,使温度降为初始温度的1/2,问初始磁场为多大?

3.45 已知一种磁介质的磁矩和内能的表达式,求热容量 C_H 和等温下磁场从 H_0 变到 H_1 时的熵变.

3.46 试导出磁致伸缩和压磁效应之间的关系.并计算当磁场从0增加到 H 时因磁致伸缩所产生的体积的相对变化.

3.47 在磁场中拉伸棒时产生磁矩 $M=CLH/F$,求当磁场从0增加到 H 时,棒长的相对变化.

3.48 写出电介质的热力学基本方程,并证明热力学关系式 $(\partial P/\partial p)_{T,E}=-(\partial V/\partial E)_{T,p}$ 和 $(\partial T/\partial E)_S=-(T/C_E)\cdot(\partial P/\partial T)_E$,$E$ 是电场强度,P 是电极化强度.

3.49 已知电介质的状态方程,求在等温过程中电场强度改变时电介质吸收的热量,以及在绝热过程中电场强度改变时电介质温度的变化.

3.50 求平板电容器在等温过程中,当电势改变时电容器吸收的热量.

3.51 一个电阻在恒温下通以电流,求电阻的熵变,电阻和环境的总熵变,电阻内能和自由能的改变.

3.52 求通以氢气和氧气的燃料电池的电动势.

4.1 冰水混合,求平衡后系统终态的温度.

4.2 若已知水和水蒸气在1atm和100℃下的熵,求水的汽化热,水的焓,水和水蒸气的吉布斯函数.

4.3 求冰在溶解成水时对外做的功,以及内能和熵的变化.

4.4 10kg,20℃的水与-10℃的热源接触变成-10℃的冰,求出整个系统的熵变.

4.5 已知某气体的汽化热,估计它的表面张力系数.

4.6 判断所列命题的正确与错误性.

4.7 冰、水和水蒸气各1g处于水的三相点,当吸收60cal热量后,总体积不变,求平衡后冰,水和水蒸气的质量各为多少?

4.8 一个热机工作在1kg,100℃的水和一块0℃的大冰块之间,求出运行终了时的水温,溶化的冰及热机做的功各为多少?

4.9 在27℃的环境和2kg,0℃的水之间运行一个功率为50W的致冷机,问需要多少时间才能将水全部冻结成冰?

4.10 1kg的水和环境同为25℃,现欲将1kg水冻结成0℃的冰,问至少需做多少功?

4.11 一理想卡诺致冷机,以5g/s的速率将0℃的水凝结成冰,并把能量传给30℃的房间,求致冷机传给房间能量的速率和所需的电功率.

4.12 一卡诺循环以某种气液共存物质为工质,试导出克拉珀龙方程,并求出氦的蒸气压下降到 p_m 时的氦的沸点 T_m.

4.13 利用卡诺循环证明:(1)液体与它的蒸气平衡时的蒸气压方程为 $\mathrm{d}\ln p/\mathrm{d}T=1/RT^2$;(2)液体的内能密度和表面张力系数之间满足关系 $u=\tau-T\mathrm{d}\tau/\mathrm{d}T$.

4.14　利用气液两相共存时气相和液相的化学势相等导出克拉珀龙方程和蒸汽压方程.

4.15　证明水的冰点随着压力增加而下降,并估计适宜人溜冰的最低温度.

4.16　画出 H_2O 的 p-T 图,标出三相点,临界点,描述沿 $t=-1.0℃$ 的等温线降压时发生的行为,指出相变点的压强为多少?并求出相平衡曲线上的潜热方程 dL/dT.

4.17　求物质的平衡蒸汽压 p_0 对总压强 p 的依赖关系,并由此求水的冰点与三相点之差 $T-T_0$.

4.18　由尸体防腐(embalmium)新物质在三相点附近沿相变曲线的行为,讨论该物质的不寻常的和违反热力学第二定律的性质.

4.19　利用等温大气模型求海平面附近水的沸点随高度的变化率.

4.20　一个圆柱形容器内的物质处在重力场中,上部为流体,下部为固体,当温度下降 ΔT 时,固液分界面上升了 l,求液体的密度 ρ_l.

4.21　求固液两相平衡时熔点随压强的变化率,并求地球表面硅酸盐的熔点随地层深度的变化.

4.22　已知固态和液态氨的蒸汽压方程,求氨的三相点以及三相点处的汽化热,升华热和熔解热.

4.23　已知液氨在两个不同压强下的沸点,求在此温度范围内氨的平均汽化热.

4.24　求两相平衡曲线的二阶导数 d^2p/dT^2. 若一个相为气相,将得到的公式简化.

4.25　某物质在气液共存时经历一个循环过程,由整个循环过程的 $\sum_i\Delta h_i=0$, $\sum_i\Delta s_i=0$,导出克拉珀龙方程,潜热方程和蒸汽压方程.

4.26　证明蒸汽的"两相平衡膨胀系数"$\alpha=V^{-1}dV/dT=V^{-1}(1-L/RT)$.

4.27　$T=10K$ 的高压氦气缓慢泄漏,直到容器内的 1atm,4.2K 的氦气完全液化,求容器内氦气的初始压强.

4.28　等压下将 1mol,0℃的冰,变成 100℃的水蒸气,求它的 ΔU 和 ΔH.

4.29　求 ^3He 在 0.02K 到 1.2K 范围内因溶解而产生的熵变.

4.30　将体积为 V_0 的氟里昂在等温下压缩到 V,求液化的氟里昂的质量.

4.31　A,B 两容器用一根细管连接,在 A 中引入 50mg 水,经活门打开和关闭以及 B 中气体温度的降低和升高等操作后,求末态 A,B 两容器中的水蒸气压强和液态水的质量.

4.32　焚风的形成. 潮湿的空气沿山坡上升并且产生降雨,空气越过山顶后再沿山坡下降变成干热的焚风,求降雨量和山底空气终态的温度.

4.33　相变中的临界点和三相点的定义.

4.34　写出范德瓦耳斯方程,解释各项的物理意义,求出范德瓦耳斯气体的临界值 p_c,V_c,T_c.

4.35　确定范德瓦耳斯气体的临界点,阐述如何画出麦克斯韦建议的物理等温线,并证明范氏气体的 c_v 与体积无关.

4.36 求狄特里奇方程在临界点处 pV/RT 的值.

4.37 证明处于临界点上,物质的汽化热和声速均为零.

4.38 求范德瓦耳斯气体的临界点,并给出以约化变量为状态变量的状态方程.

4.39 利用二级相变的 $\Delta V=0$,导出厄伦菲斯方程 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T=(\alpha_a-\varepsilon_f)/(\kappa_{aT}-\kappa_{fT})$.

4.40 表述顺磁气体的居里定律,在 $T\to 0\mathrm{K}$ 时它需作何修正?

4.41 讨论正常相 N 和超导相 S 之间的相变,求相变潜热和比热的改变.

4.42 设铁磁体的自由能 $F=F_0-\mu_0HM+A(T-T_0)M^2+BM^4$,求磁矩 M 的平衡值,并讨论解的稳定性.

4.43 求克拉默斯函数 $q=-J/T$ 的全微分表达式,证明 $\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\frac{\mu}{T}}=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}\cdot\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}$.

4.44 证明 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\frac{\mu}{T}}-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)^2_{T,V}$.

4.45 证明 $U=\sum_i n_i\frac{\partial U}{\partial n_i}+V\frac{\partial U}{\partial V}$ 以及 $u_i=\frac{\partial U}{\partial n_i}+v_i\frac{\partial U}{\partial V}$.

4.46 已知铁在 $T<900\mathrm{K}$ 及 $T>1400\mathrm{K}$ 时 α 态稳定,$900\mathrm{K}<T<1400\mathrm{K}$ γ 态稳定,已知两态的比热,求 T_1 和 T_2 处铁的相变潜热 L_1 和 L_2.

4.47 处在熔点 T_i、p_i 的冰,经绝热压缩到达状态 T_f,p_f. 证明溶解的冰的百分数 $x=-(s'_f-s'_i)/(s''_f-s'_f)$,并求 x 与冰的 c_p,α',L_f 的关系.

4.48 证明在 T 一定时,能够处于两相平衡的两个状态 A 和 B 必定处在曲线 F_A 和 F_B 的公切线上.

4.49 低温下两个容器的液氦用毛细管连接,求平衡条件. 若两容器氦的压强相同,但温度不同,问液氦如何流动?

4.50 由两组元组成的理想溶液,若已知一组元的化学势,求另一组元的化学势.

4.51 两种纯液体在等温等压下混合成理想溶液,求混合前后的 ΔG,ΔV,ΔS,ΔH 及 ΔU.

4.52 若在理想溶液中溶质是非挥发性的,求相平衡条件,饱和蒸汽压及 $(\partial T/\partial x)_p$.

4.53 求 NH_3 分解反应中的平衡常数.

4.54 求在等温等压下化学反应的反应度 ε 与初末态体积的关系.

4.55 利用质量作用定律,求星球间中性原子的电离和复合反应中的电离度 ξ 与 T,p 的关系.

4.56 求在低温下金属中自由电子气和晶体的 c_p-c_v 与 T 的关系.

4.57 求带电荷为 q 的肥皂泡的内外压强差 Δp 与电势 V,半径 r 的关系.

4.58 求表面张力系数为 σ 的肥皂泡的内外压强差 Δp 与平衡半径 r 及内部空气质量 m 之间的关系.

4.59 一个长为 L 的线环置于液膜上. 当环内液膜破裂后,线被拉紧成半径为 R 的圆环. 求液膜的表面张力系数.

4.60 将空气等温地压入肥皂泡内,求外界所做的功.

4.61 冰帽下的水.讨论冰帽的形状，下陷，岩浆的侵入以及冰帽下水的流动.

5.1 已知盛在长为 L 的试管内糖溶液的初始浓度 $n(x,0)$，写出 $n(x,t)$ 满足的扩散方程，求 $t>0$ 时的解 $n(x,t)$.

5.2 讨论杂质原子在晶体中的随机游动模型和扩散方程.求杂质原子在 t 时刻移动过距离 d 的概率 $p(t,d)$ 和扩散系数 D.

5.3 两个容器体积相等，第一个装有 CO 和 N_2 混合气体，另一个装有 N_2 气体，现有一长为 L 的细管将两容器连接，求 t 时刻第一个容器内 CO 气体的分压.

5.4 试解释平流层气温随高度增加而升高，以及对流层顶声波强度按 $1/R$ 衰减的原因.

5.5 由花岗岩地面下 10cm 处昼夜温度基本不变，求花岗岩的热导率的最佳值.

5.6 由于周围空气的对流导致通过玻璃表面的热流 $q\propto(\Delta t)^{5/4}$，由玻璃的热导率和室内外空气的温度，求窗玻璃的内表面的温度.

5.7 湖面的水温接近 0℃，当湖面上空气温度骤降 ΔT，求经过时间 t 后，湖面上冰层的厚度 $h(t)$.

5.8 水池表面已结了 1cm 的冰层，冰层上方气温为－20℃，求冰层厚度增加的速率和冰层厚度增加一倍所需的时间.

5.9 一个远离太阳系的黑体小行星，由于放射性，行星内部产生恒定的热产生率 $\dot{q}$，求行星的中心温度和表面温度.

5.10 有一根长为 l_0，内、外半径分别为 r_1 和 r_2，表面温度分别为 T_1 和 T_2 的管子，求管内的温度 $T(r)$ 和热量的损失率.

5.11 求导热材料中的局部熵增加率.

5.12 一根铜棒的两端，分别连接着沸水池与冰池.求达到稳定态时体系的熵增加率及冰的融化速率.

5.13 一个铁球加热到 100℃，然后让它的表面温度保持在 0℃，求冷却 15min 后球心处的温度.

5.14 一个温度保持在 T_1 大球浸在温度为 T_0 的无界液体中，用一个定积分表示球外任一点 r 在 $t>0$ 时的温度，并给出 $t\to\infty$ 时的极限温度表达式.

5.15 一个房子的墙由水泥、砖和木板三种材料组成，当室内外温度给定时，求每分钟流过每平方米墙的热量.

5.16 试由流体力学的连续性方程和动量方程导出声速表达式，并求 $T=0$K 时自由电子的声速.

5.17 圆柱形容器中的气体被一活塞封闭，当作用在活塞上的力随时间做余弦变化时，求活塞运动速度 $v(t)$.

5.18 一根细长金属棒以基频做纵向振动，问在何种频率范围内振动为等温振动？

5.19 在一长为 l 的管内储有两种 CO_2 气体，其中一种为放射性气体，开始时放射性气体的分子数密度有一梯度，求每秒通过管子中点的截面的放射性气体分子数和质量.

5.20 试用量纲分析法证明刚性小球在黏性流体中运动时所受到的力 $f=A\eta vr$.

5.21 求旋转圆筒黏度计测得气体的粘滞系数与圆筒的转速.石英丝的扭角和圆筒的尺寸的关系.

5.22 一载有电流的金属管,内表面维持在温度 T_0,求达到稳定态时,管内的温度 $T(r)$ 和管的外表面的温度.

5.23 容器内气体被一个带有面积为 A 的小孔的隔板分成两部分,两部分气体有相同的温度,但压强不相同.求证每秒通过小孔的气体质量为 $M=\sqrt{\mu/2\pi RT}A(p_1-p_2)$.

6.1 已知道路的网格分布.求从格点 A 一步一步更接近格点 B 的路线数.

6.2 一节电池可处在正常态或失效态,处在正常态的概率为 p.正常电池的电动势为 $\mathscr{E}$,失效电池的电动势为0.有 N 节电池与一个电阻串联.试求电阻消耗的平均功率.

6.3 某经典谐振子具有确定的能量,但运动经常被随机中断,重新开始.求振子出现在位置 x 的概率密度.

6.4 "红"、"绿"两种细菌被食菌物随机吞食,但"红"、"绿"两菌的总数保持不变.若吞食无选择性,求"红菌"的生存概率.若以1%的优势选吃"红菌",结果如何.

6.5 原子可在一维点阵上随机跳动.已知原子的初始位置,求原子在 N 次跳动后的平均位置及原子位置的涨落.

6.6 醉汉可往东西南北四个方向行走.求他走出三步离原地仍不超出两步距离的概率.

6.7 在立方体盒子中,粒子能量为 $\varepsilon(n)=nh^2/2mL^2$, $n=n_x^2+n_y^2+n_z^2$.试给出当 $n=0,1,2,3,4$ 时,能级 $\varepsilon(n)$ 的量子态及简并度 $g(n)$.

6.8 在二维各向同性谐振子势中,粒子能量为 $\varepsilon(n)=\varepsilon_0+nh\nu$, $n=n_x+n_y$.试证能级的简并度为 $g(n)=n+1$.

6.9 在三维各向同性谐振子势中,粒子能量为 $\varepsilon(n)=\varepsilon_0+nh\nu$, $n=n_x+n_y+n_z$.试证能级的简并度为 $g(n)=(n+1)(n+2)/2$.

6.10 在三维轴对称谐振子势中,若 $\nu_r/\nu_z=m_r/m_z$,试证:粒子能量为 $\varepsilon(j_1,j_2,j_3)=\varepsilon_0+(j_1/m_r+j_2/m_z+j_3)E_s$,式中 $0\leqslant j_1\leqslant m_r-1$, $0\leqslant j_2\leqslant m_z-1$, $j_3\geqslant 0$, $E_s=m_rh\nu_z$;能级的简并度为 $g(j_1,j_2,j_3)=(j_2+1)(j_3+1)+m_zj_3(j_3+1)/2$.

6.11 在三维各向异性谐振子势中,粒子具有简并能级吗?为什么.

6.12 每个粒子的能量只能取两个值 $\epsilon_1=0$ 和 $\epsilon_2=\epsilon>0$.求体系的熵 S 及温度与内能的函数关系 $T(U)$.何时温度 $T<0\mathrm{K}$.正负温度系统接触时,能量怎么流动.

6.13 自旋量子数为1/2的粒子构成定域粒子系.求体系状态数与总自旋的关系.

6.14 由具有两个能级的粒子构成的粒子系,从热库吸热而使某粒子产生了一次跳跃.求粒子系及热库的熵变.求粒子分布函数.

6.15 粒子系由具有两个能级的粒子构成.求粒子平均能量的最大值.求体系的熵与上能级占有数的关系.

6.16 粒子系由具有两个能级的粒子构成.求体系的熵与能量的关系.求出现负温度的条件.

6.17 在磁场中，理想顺磁体的熵为 $S=S_0-CU^2$. 求内能函数 $U(T)$. 画出 U-T 曲线. 简述负温度的产生条件及物理意义.

6.18 自旋 1/2 的离子从顺磁向铁磁转变时，mol 比热容与温度的关系为：当 $T_0/2<T<T_0$ 时，$c=c_{\max}(2T/T_0-1)$；否则，$c=0$. 这是一个高度简化的理论. 试确定 $c_{\max}$.

6.19 原子可以从晶体的格点跳到晶体表面上(Schottky 缺陷). 原子在表面上的能量比在格点上的能量高 w. 若 $w\gg kT$，证明晶体表面上的粒子数为 $n=N\exp(-w/kT)$.

6.20 晶体间隙位的个数与格点个数不同，粒子在间隙位的能量比在格点的能量高 w. 若粒子可随机占有间隙位(Frenkel 缺陷). 求间隙位上的粒子分布函数. 求晶体的熵.

6.21 晶体间隙位的个数与格点个数相同，粒子在间隙位的能量比在格点的能量高 ε. 若格点上的一个粒子仅能向 8 个最近邻间隙位跳跃，或者间隙位与格点位无关，求晶体的熵. 计算被占间隙位与间隙位总数的比.

6.22 晶体间隙位的个数与格点个数相同，粒子在间隙位的能量比在格点的能量高 E. 若粒子可随机占有间隙位，求晶体的熵. 求间隙位上的粒子分布函数.

6.23 在分子链受到拉力时，每个分子都在其取向与拉力平行及反平行时分别具有能量 $\varepsilon_1=-\varepsilon$ 与 $\varepsilon_2=\varepsilon$. 求分布函数. 求链长的平均值，方均根值. 何时给出胡克定律.

6.24 在分子链上，每个分子都在其取向与拉力平行及反平行时，可以相应地具有两种不同的能量. 求分子链的熵，求分子链长度与所受张力的关系.

6.25 在分子链上，每个分子都因其取向与链平行及垂直而具有两个不同的能量. 求分子链的熵，求分子链长度与所受张力的关系. 什么情况下给出胡克定律.

7.1 体系的粒子有三个能级：$0,\varepsilon_1,\varepsilon_2$，并且 $\varepsilon_2\gg\varepsilon_1>0$. 试用正则系综导出体系的配分函数，自由能及熵. 讨论 $kT\ll\varepsilon_2$ 及 $kT\gg\varepsilon_1$ 两种极限情形.

7.2 证明由两个体系构成的系统的配分函数 Z_{1+2} 等于两个体系各自的配分函数之积：$Z_{1+2}=Z_1\cdot Z_2$. 由此可以推知，内能等热力学量具有可加性. 试证明之.

7.3 盒子内的气体遵守经典统计. 盒子与粒子的吸引作用导致在盒子中心附近有一个束缚态，能量为 $\Phi=-1\text{eV}$；排斥作用阻止粒子逃逸. 在什么温度下，盒内压强为 1atm.

7.4 在半径为 R 的球形容器中，气体粒子受向心力 f 吸引. 求自由能，讨论 $fR\gg kT$ 与 $fR\ll kT$ 两种极端情况. 气体的压强 p 及熵 S 与温度 T 和半径 R 的关系是什么.

7.5 利用正则系综，证明体系的定容比热容与能量的均方涨落有关系 $c_V=\overline{(E-\overline{E})^2}/kT^2$.

7.6 金属表面吸附氦气，并与氦气处于热平衡. 求系统的配分函数及自由能. 求金属表面单位面积平均吸附的原子数.

7.7 气体由静止质量为零的粒子构成. 试求该气体的状态方程及内能，并与普通非

相对论性理想气体的对应量作一比较.

7.8 液面波具有色散关系 $\omega^2=\sigma k^3/\rho$. 试计算热激发对比热的贡献,并讨论低温极限.

7.9 一拉链只在前 $s-1$ 个节相继打开后,节 s 才能打开. 一个开节有 g 种状态,能量为 ε. 求拉链的配分函数. 求 $\varepsilon\gg kT$ 时的平均开节数. 讨论是否存在相变.

7.10 证明:在 n 维空间中,辐射能量 $E\propto T^{\alpha}$,固体比热容 $c\propto T^{\beta}$. 给出 α,β 与空间维数 n 的关系. 求单原子分子的比热比 γ 与 n 的关系.

7.11 给出自由能 F 与经典统计配分函数 Z 的定义与关系. 证明体系的定容比热容 $c_v=kT[\partial^2(T\ln Z)/\partial T^2]_V$. 求两能级体系的 Z 与 c_v.

7.12 证明体系的平均能量 $\overline{E}=-(\partial\ \ln Z/\partial\beta)_{a,V}$, Z 是体系的配分函数. 求$\overline{E^2}$及$\overline{(E-\overline{E})^2}$. 求单原子分子理想气体能量的相对涨落.

7.13 假定 He^3 液态比固态有更大的 mol 体积,液态 mol 熵 $S_l=\gamma RT$,固态 mol 熵来自核自旋的无序. 在低温下,He^3 液态与固态共存,试画出 p-T 曲线图.

7.14 试述热力学第三定律及负绝对温度的含意. 两者有矛盾吗. 给出一个负温度确能达到的例证. 为什么在经典热力学中负温度无意义.

7.15 体系有两个粒子,每个粒子具有三个非简并能级. 试对服从经典统计且粒子可分辨及不可分辨,服从费米统计,服从玻色统计等四种体系,分别写出体系的配分函数.

7.16 体系有两个粒子,粒子能量为 $\varepsilon_n=n\varepsilon$,只有基态 $n=0$ 双重简并. 试按服从费米统计,玻色统计,玻尔兹曼统计,且粒子可分辨等,确定体系的配分函数和组态.

7.17 给出配分函数 Z 的定义. 求体系比热容 c_v 与 $\partial^2\ln Z/\partial\beta^2$ 的关系. 对两能级体系,画出 c_v 与 T 的关系曲线.

7.18 体系有两个能级. 给出体系处于激发态的概率及体系的熵. 画出两者与温度的关系曲线.

7.19 系统的粒子有三个非简并能级,遵守玻尔兹曼统计. 求系统在 $T=0$K 时的熵及最大熵,最小及最概然能量,配分函数. 求熵$\int_0^{\infty}\mathrm{d}TC(T)/T$,$C(T)$是系统的热容量.

7.20 粒子不可分辨. 求极端相对论玻尔兹曼气体的压强、熵、比热.

7.21 分子具有平动能及一个内部能级. 求气体的自由能. 求分子数及温度相同,压强不同的两个这种气体的总熵. 求这两个气体混合时的熵变. 若两气体压强也相同,结果如何.

7.22 试证单粒子配分函数 $z=n_QV$, $n_Q=(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$是量子浓度. 若体系的粒子只有两个能级. 求体系的配分函数、化学势、自由能、熵、压强、定压热容量.

7.23 求经典气体的化学势. 被表面吸附的粒子构成二维气体,粒子能量 $\varepsilon=p^2/2m-\varepsilon_0$, ε_0 是束缚能. 求二维气体的化学势. 求单位面积吸附的粒子数与气体压强及温度的关系.

7.24　气体由异核双原子分子构成，分子转动惯量为 I. 求分子转动对比热的贡献. 讨论高温与低温极限.

7.25　自旋 1/2 的粒子构成定域系，粒子磁矩为 μ_0. 有外磁场 H. 求体系的磁矩、能量、比热、熵.

7.26　自旋 1/2 的粒子构成定域系，粒子磁矩为 μ_0. 有外磁场 H. 求体系的配分函数、熵、能量、磁矩的平均值及涨落量. 在给定的温度与磁场下，绝热去磁会发生什么现象.

7.27　定域系由磁偶极子构成，它们的取向可平行或反平行于磁场 B. 求体系的配分函数、比热容、平均磁矩. 证明居里定律在高温下成立.

7.28　自旋 1/2 的粒子构成定域系，有外场. 由 $S=k(\ln Z+\beta E)$，导出 $S=f(H/T)$. 说明绝热去磁能致冷. 为什么只在极低温度下才使用绝热去磁制冷. 如何使 $T<0\text{K}$.

7.29　自旋 1/2 的粒子构成定域系，有外场. 求配分函数. 求在强场及弱场极限下的熵. 求绝热去磁后的温度. 求磁化强度及磁化率. 求计及磁矩间平均作用时的磁化率.

7.30　自旋 3/2 的粒子构成定域系. 引入强磁场，熵如何改变. 若去磁，温度如何改变. 若固体热容量为 $C=3N_Ak$，绝热去磁产生的温度变化是多少.

7.31　在光子气体中，有角频率为 ω 的光子. 求这种光子的数目的平均值及方均根涨落. 后者总比前者小吗.

7.32　对保守体系，写出相空间密度 ρ 的连续性方程. 证明保守体系的熵不变. 证明阻尼振子的熵随时间衰减.

7.33　三角形顶点上各有一个自旋 1/2 的粒子，相互作用哈密顿量为 $H=\frac{\lambda}{3}(\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{\sigma}_2+\boldsymbol{\sigma}_2\cdot\boldsymbol{\sigma}_3+\boldsymbol{\sigma}_3\cdot\boldsymbol{\sigma}_1)$. 给出体系的总自旋、能级、简并度. 导出配分函数 Z.

7.34　自旋 1/2 的粒子排成一行，最近邻间有相互作用. 求体系的配分函数.

7.35　一经典气体由带电粒子构成. 证明该气体的磁化率为零.

7.36　证明：体系的自由能 F 与温度 T 及体系的配分函数的对数 $\ln Z$ 有关系 $F=-kT\ln Z$，k 是玻尔兹曼常数. 证明玻尔兹曼气体的自由能具有可加性.

7.37　试由正则分布证明：体系的熵 $S=-k\sum_s\rho_s\ln\rho_s$，式中 ρ_s 是体系处在状态 s 的概率.

7.38　试由正则分布证明：由 N 个粒子构成的经典体系遵守广义能量均分定理：$\overline{x_i\partial H/\partial x_j}=\delta_{ij}kT$，$H$ 是体系的哈密顿量，x_i，x_j 是广义坐标或广义动量.

7.39　试由广义能量均分定理证明：由 N 个粒子构成的经典体系遵守位力定理 $\sum_i\overline{q_iF_i}=-3NkT$，式中，$q_i$ 是第 i 个广义坐标，F_i 是作用在自由度 i 上的力.

7.40　试由位力定理证明：有限气体构型在 $\gamma=c_p/c_V=5/3$ 时，总内能等于总动能；在 $\gamma>4/3$ 时，能够处于牛顿引力平衡.

7.41 粒子做一维振动,恢复力正比于位移及位移立方. 试由位力定理求体系的热容量.

7.42 磁偶极子构成定域系,$\phi=3[(\boldsymbol{M}_1\cdot\boldsymbol{R})(\boldsymbol{M}_2\cdot\boldsymbol{R})-(\boldsymbol{M}_1\cdot\boldsymbol{M}_2)R^2]/R^5$ 是两个磁偶极子的相互作用势能. 在 $\lambda=M_1M_2/kTR^3\ll1$ 的高温极限下,求偶极子间的平均作用力.

7.43 三个自旋构成定域系,有最近邻耦合,有外场. 列出体系的微观态、能级、简并度. 给出内能,熵及磁矩的极限值. 画出 $C_H(T,H=0)-T$ 曲线. 求配分函数及磁矩.

7.44 自旋点阵的哈密顿量为 $H=-J\sum\limits_{l,l'}s_ls_{l'}-\mu_BH_0\sum\limits_l s_l$. 求自由能、临界温度. 求磁矩及比热的临界行为.

7.45 求硬球气体的经典配分函数及内能. 由量子配分函数能得到相同的结果吗.

7.46 经典气体的粒子间有刚球势. 求定容比热容. 求物态方程的位力展开系数.

7.47 粒子间有作用势 $\Phi(r_{ij})=A/r_{ij}^n$. 证明气体内能 $U=apV+bNkT$. 给出 a,b.

7.48 原子在 x 轴上,两原子间的作用势 $U(x)=U_0[(a/x)^{12}-2(a/x)^6]$. 遵守经典统计. 求 $U(x)$的极小值. 求原子间的平均距离及线膨胀系数.

7.49 某体系最多有一个粒子,每个粒子具有两个非简并能级. 求体系的巨配分函数,平均粒子数,每个能级的平均占有数.

7.50 某体系最多有两个全同粒子,每个粒子具有两个非简并能级. 求体系的巨配分函数,平均粒子数,每个能级的平均占有数.

7.51 某体系最多有两个费米粒子,每个粒子具有三个非简并能级. 求巨配分函数及平均粒子数.

7.52 某费米气体的粒子只具有一个非简并能级. 试证:涨落量$\overline{(\Delta N)^2}=\overline{N}(1-\overline{N})$,式中 $\Delta N=N-\overline{N}$.

7.53 某费米气体的粒子具有一个二重简并的能级. 求巨配分函数及粒子数的涨落量.

7.54 某费米气体的粒子具有一个简并度 $g=2$ 的能级 ε,并且如果两个状态全被占住,则气体的能量为无限大. 证明气体的平均粒子数为 $\overline{N}=2/\{\exp[(\varepsilon-\mu)/kT]+2\}$.

7.55 某体系是具有一个非简并单粒子能级的玻色气体. 试证明涨落量$\overline{(\Delta N)^2}=\overline{N}(1+\overline{N})$,式中 $\Delta N=N-\overline{N}$.

7.56 某体系具有一个非简并单粒子能级,遵守仲统计(parastatistics),这里最多有两个粒子为同一个量子数集给定. 试求粒子数及能量的平均值.

7.57 证明玻尔兹曼气体的巨配分函数可以写成 $\Xi=\exp[\sum_i\exp(-\alpha-\beta\varepsilon_i)]$.

7.58 证明费米气体的巨配分函数可以写成 $\Xi=\prod_i[1+\exp(-\alpha-\beta\varepsilon_i)]$.

7.59 证明玻色气体的巨配分函数可以写成 $\Xi=\prod_i[1-\exp(-\alpha-\beta\varepsilon_i)]^{-1}$.

7.60 证明:气体的压强 p,体积 V,温度 T 与气体的巨配分函数的对数 $\ln\Xi$ 间有如

下关系：$pV=kT\ln\Xi$. 这个关系是统计力学与热力学间的重要桥梁或纽带.

7.61　试由巨正则分布证明：体系的熵 $S=-k\sum_N\sum_s\rho_{Ns}\ln\rho_{Ns}$，式中 ρ_{Ns}是体系具有粒子数 N，处在状态 s 的概率.

7.62　一吸附面有 N 个空位. 在吸附面上，粒子具有束缚能 ε_0. 求吸附气体的巨配分函数. 求覆盖率.

7.63　吸附在金属表面上的分子构成二维理想气体，分子能量 $\varepsilon=mv^2/2-\varepsilon_0$，$\varepsilon_0$ 是束缚能. 求吸附分子的化学势. 求单位金属表面吸附的分子数的平均值 $\bar{n}$.

7.64　证明 n 型半导体导带中的电子数密度 n 遵守方程 $n(N_D-n_D)/n_D=(N_e/2)\cdot\exp(-E_i/kT)$，$N_e=2(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$是寻常电子的"有效能级密度"，$E_i=E_C-E_D$是施主的电离能.

8.1　气体的玻尔兹曼分布函数可以含五个待定参数. 试用气体的分子数密度，分子平均速度及分子的平均动能确定这五个待定参数.

8.2　证明经典理想气体中速率小于最概然速率的分子数与分子总数的比值和气体温度无关. 求这个比值.

8.3　求经典理想气体分子能量的平均值、方均根值、最概然值.

8.4　求经典理想气体两个分子总能量的概率密度及平均值.

8.5　求热发射光谱的谱线强度，谱线波长的平均值及弥散宽度.

8.6　若分子在 n 维空间中的平动能量与动量的 s 次方成正比. 证明：关系式 $pV=sU/n$ 适用于所有理想气体，U 是体系的与分子平动相关联的能量.

8.7　气体分子与器壁碰撞时把能量的 α 部分传给器壁. 求气体在单位时间传给单位面积器壁的能量.

8.8　压强为 p 的气体分子经小孔泻流后打在半径为 R 的圆盘上. 求泻流分子施加在圆盘上的力.

8.9　汞蒸气通过小孔凝结在收集屏上. 求屏上汞的质量与极角 θ 及时间 t 的关系.

8.10　证明：气体在单位时间与器壁单位面积碰撞的次数为 $\Gamma=n\bar{v}/4$，$\bar{v}$ 是平均速率. 这个关系同样适用于理想气体及粒子间有相互作用的气体.

8.11　已知水面上方的饱和蒸汽压，求单位时间从单位面积水面蒸发出来的分子数.

8.12　证明：在给定温度下，汞蒸气被迅速抽走时，液体的蒸发速率 r 与平衡蒸汽压 p 成正比. 在温度 0℃，汞的平衡蒸气压 $p=1.85\times10^{-4}$mmHg. 试估计 r 的数值.

8.13　气体通过 y-z 平面上的小孔 A 泻入真空. 证明泄漏速率为 $A(np/2\pi m)^{1/2}$. 求泻流气体在 x 方向上的速率分布函数. 在进入真空后，气体分子的平均动能有无变化？

8.14　证明：经典理想气体的两个分子的相对速率的平均值为$\overline{v_r}=\sqrt{2}\,\bar{v}$，式中 $\bar{v}=\sqrt{8kT/\pi m}$是气体分子的平均速率.

8.15　混合理想气体由两种分子组成，温度为 T. 两种分子的质量和数密度分别为 m_1,n_1 及 m_2,n_2. 试求一个第一种分子与第二种分子碰撞的平均频率.

8.16 对定域体系，证明熵 $S=-Nk\sum_i P_i \ln P_i$，P_i 是粒子处在量子态 i 的概率.

8.17 对玻尔兹曼气体，证明熵 $S=-k\sum_i f_i \ln f_i + Nk$，$f_i$ 是在量子态 i 上的占有数.

8.18 某体系由具有两个能级的粒子构成. 求体系的内能，热容量及熵. 讨论 $T\to 0$K 及 $T\to\infty$ 两种极限情形.

8.19 某体系由具有两个能级的粒子构成. 求体系的化学势、自由能、熵、压强及定压热容量.

8.20 某体系由具有两个能级，且高能级简并度为二的粒子构成. 求体系的熵和热容量.

8.21 试证明：在高温下，理想气体的熵 $S(N,T,V)=2.5Nk-Nk\ln(N\lambda^3/V)$，式中 $\lambda=h/\sqrt{2\pi mkT}$ 为德布罗意热波长.

8.22 求两异种气体 He^4 与 He^3 及两同种气体 He^4 与 He^4 在混合前后的熵变.

8.23 圆柱形容器盛有经典理想气体，容器有一个可以上下运动的活塞. 在活塞上突然放一重物，求气体熵的改变量.

8.24 一系统由两个近独立定域子系构成. 求系统的量子态数，平衡分布，内能，熵，自由能及化学势.

8.25 "量子体积"$V_Q=(h^2/2\pi mkT)^{3/2}$. 证明：经典理想气体在"量子体积"内的平均粒子数远少于一.

8.26 试导出经典理想气体的能量概率密度.

8.27 体系由具有两个能级的粒子构成. 求粒子的平均能量及体系的热容量. 讨论 $T\to 0$K 及 $T\to\infty$ 两种极限情形.

8.28 玻璃的任一原子 i 可占住稍有差别的两个位置，因而可有两个能级 $\pm\Delta_i$. 若 $\Delta_i=\Delta$ 与 i 无关，或 $\Delta_i<\Delta_0$，求玻璃的热容量. 讨论 $kT\ll\Delta_0$ 时的低温行为.

8.29 在低温下，只须计及粒子的三个最低能级. 若它们都是非简并能级，求粒子的平均能量及热容量. 证明温度足够低时，高能级是"空的".

8.30 某晶体具有两个格点，两个粒子. 每个格点有三个能级. 求晶体的平均能量及能量平方的平均值.

8.31 已知(1) 氦气的压强、体积和粒子数；(2) 某经典气体的粒子数分布；(3) 一个以恒定速率吸热的样品在七个时间的熵；试分别求出这三个体系的温度.

8.32 写出与氢原子内部能级对应的配分函数，它发散吗?这一性质是否与能量零点的选择有关，对平均能量有何影响. 如果氢原子是处在一个容器内，结果有何不同.

8.33 已知某恒星大气中氢原子的平均动能为 1.0eV. 求该恒星大气的温度. 求氢原子第二激发态与基态的占有数之比. 求电离原子数，它与第二激发态占有数同量级吗?

8.34 若气体原子有两个内部能级. 已知能级的能量与简并度，求气体比热.

8.35 试述麦克斯韦-玻尔兹曼能量分布律，它何时会失效. 若在某处的大气密度只

是在海平面处的一半,求该处的高度.

8.36　一经典理想气体在重力场中,试求它的等容比热.讨论 $T\to 0\text{K}$ 及 $T\to\infty$ 时的极限.

8.37　在旋转圆筒中,气体处于热平衡,遵守经典统计.写出旋转参考系中的哈密顿量.求体系的配分函数及粒子数密度分布函数.

8.38　离心器旋转的时间足够长,器内粒子的分布已达到了平衡.求粒子数密度 n 与向径 r 的关系.

8.39　求单原子经典理想气体分子的最概然速率、平均速率及平均速度.

8.40　用粒子数密度及平均速率表示出经典气体在单位时间与器壁单位面积碰撞的次数.

8.41　在氩气中混有少量钠蒸气.估计钠谱线 5896Å 的多普勒展宽及碰撞展宽.

8.42　热电子气体经小孔形成的电子流,进入一个电势为 U 的减速电场.求单位时间穿过这一电场的电子数.

8.43　电子从温度为 800℃的表面蒸发,表面外的钠正离子数为钠原子数的一百倍,氯原子数是氯负离子数的一百万倍.钠的电离势 $\Phi=5.1\text{V}$.求氯的电子亲和势.

8.44　热等离子体由正负离子构成.求库仑相互作用的力程.

8.45　氯化钾是无色透明的离子晶体.求禁带宽度,热容量.讨论其磁性.

8.46　量子磁偶极子可有两个取向.求磁偶极子体系的平均磁矩.求总磁矩为零的概率.

8.47　一顺磁固体由 N 个自旋量子数为 s 的粒子组成.粒子在格点上固定不动.试求(1)配分函数;(2)内能;(3)热容量;(4)熵;(5)磁矩.

8.48　在磁性粒子的稀溶液中,如果磁偶极子可以任意取向,或只能有两个取向,求磁化率.

8.49　在温度 $T=4000\text{K}$,化学反应 $\text{H}\leftrightarrow\text{p}+\text{e}$ 达到平衡.写出气体化学势的表达式.给出平衡条件,并计算电子数密度.估计有一半氢原子被电离时的离子浓度.

8.50　氢气与金属在 $T=300\text{K}$ 达到热平衡.已知金属逸出功 w,氢原子离解能及电子亲和势,求找到 H^+,H^0,H^-的相对概率.若找到后两者的概率相等,$w=?$.

8.51　若 $kT\ll m_ec^2$,但氢原子完全离解,并有反应 $\text{e}^-+\text{e}^-\leftrightarrow\text{e}^-+\text{e}^-+\text{e}^-+\text{e}^+$和 $\text{e}^-+\text{p}\leftrightarrow\text{e}^-+\text{p}+\text{e}^-+\text{e}^+$.求正负电子的化学势.求气体的温度.

8.52　自旋 1/2 的原子构成刚性晶格.求配分函数,总磁矩及熵.

8.53　一顺磁物质在磁场 H 中.试用经典统计求顺磁物质的诱导磁矩及比热容.

8.54　原子具有固有磁矩,遵守经典统计.求磁矩与磁场平行及反平行时的概率密度.求高温及低温极限下的平均磁化强度与磁化率.

8.55　量子磁偶极子可有 $2J+1$ 个取向.求配分函数.求平均磁化强度,讨论高温极限.

8.56　已知分子的电偶极矩.忽略量子效应,求分子的电极化率与热容量.指出能忽略量子效应的条件.

8.57 极性物质(例如 HCl,H_2O 等)的分子有永久电偶极矩 p. 若有电场 E,求极性物质的平均极化强度. 讨论 $kT \gg pE$ 时的高温极限.

8.58 一个 AC 电路用作温度计. 求噪声电压. 讨论高温与低温极限.

8.59 在一维势场中,粒子具有势能 $\phi = \alpha x^2 + \gamma x^4$. 求经典粒子体系在这个一维势场中的平均能量. 讨论高温及低温极限.

8.60 已知振子的势能为 $V(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4$. 求非谐振动项对热容量及平均位置的修正.

8.61 已知双原子分子的振动能量为 $\varepsilon_v = p^2/2\mu + aq^2/2 - bq^3 + cq^4$. 求振动配分函数. 求非谐振动能量项对热容量的贡献.

8.62 求三维量子转子体系的自由能、熵、内能及热容量. 讨论高温极限.

8.63 求经典异核双原子分子气体的热容量. 求量子异核双原子分子气体的配分函数,内能及热容量. 讨论高温及低温极限.

8.64 一气体由具有平动,转动及振动自由度的分子构成. 证明气体的热容量等于这三部分各自贡献的和,但压强只与平动有关.

8.65 求一维及二维量子谐振子的配分函数、平均能量. 一维经典非简谐振子的势能为 $V(x) = cx^2 - gx^3$. 求振子的热容量及平均位移量.

8.66 氢分子中两原子的相互作用势能为 $V = D\{\exp[-2a(r-r_0)] - 2\exp[-a(r-r_0)]\}$. 计算分子转动及振动开始对比热有贡献的温度. 求 $T = 25K, 250K, 2500K, 10000K$ 时的定容及定压比热.

8.67 推导双原子分子气体振动比热的表达式. 讨论 $T \gg \theta$ 及 $T \ll \theta$ 时的高温及低温极限, $\theta = \hbar\omega_0/k$.

8.68 求一维量子谐振子的能量平均值及涨落值. 讨论高温及低温极限.

8.69 量子谐振子的能量为 $\varepsilon_m = (m+1/2)\lambda V^{-1}$. 求体系的内能 U,比热容 c_v. 画出 $U(T)$ 及 $c_v(T)$ 草图. 确定体系的状态方程. 求第 m 个能级的振子数.

8.70 异核双原子分子气体的比热,在不同温度范围取不同的特定值,如图所示. 试解释之. 求温度 $T = 20K, 100K, 300K$ 时,转动对比热的贡献.

8.71 量子转子的能量 $\varepsilon_j = j(j+1)\hbar^2/2I$,简并度 $g_j = 2j+1$. 写出配分函数的一般表达式,证明在高温下,求和可用积分近似. 求内能及热容量,讨论高温及低温极限.

8.72 求经典与量子转子体系的内能及热容量. 讨论低温及高温极限.

8.73 在温度为 20.4K 的液氢中,多数氢分子都处在转动角动量为 $\hbar$ 的状态. 解释之.

8.74 氢气温度从 1000K 迅速冷到 20K 时,分子核自旋不变. 求分子的平均能量.

8.75 氢气中正氢分子数和仲氢分子数之比与温度的关系如图所示. 求这曲线的理想表达式. 求 $T = 100K$ 时的函数值.

8.76 求出仲氢分子及正氢分子转动能级的第一激发态与基态间的能量差 $k\theta_0$ 与 $k\theta_1$. 求氢气在温度远高于及远低于 θ_0, θ_1 时的定容比热容. 求 $T = \theta_0/2$ 时的定容比热容.

8.77　在“高温”达到平衡后，仲氢占多大比例. 在低温，正氢几乎全部转化为仲氢，为什么这种转变释放的能量远大于核自旋改变时释放的能量.

8.78　$^7N_{14}$核的自旋 $I=1$. 在通常温度下，N_2 分子可以转动，但不振动. 求正分子与仲分子 N_2 的相对丰度. 讨论 $T\to 0K$ 时的相对丰度.

8.79　摆与热库弱耦合. 求摆的位移量的平方平均值.

8.80　线的两端固定，线上一质点绕固定轴旋转，与环境热平衡. 求线所受张力.

8.81　一根金属丝处于热平衡. 求金属丝中点位置的涨落.

8.82　针状尘粒悬浮于充满气体的盒子中，处于热平衡. 尘粒角动量与其对称轴是近于平行还是近于垂直. 解释之.

8.83　氢气的温度 $T=300K$，可忽略分子振动. 求氢分子的质心速度、转动角速度、定容及定压 mol 比热容.

8.84　热噪声. 一个电子线路与环境处于热平衡. 求通过电感的方均根电流.

8.85　若 z 为坐标或动量，粒子能量 $E=az^2$，试由玻尔兹曼统计证明单个粒子的平均能量 $\overline{E}=kT/2$. 陈述能量按自由度均分定理.

8.86　估计室内空气的分子数与能量. 多少热量能把 1mol 大气加热 20℃. 冰箱做多少功能使 1mol 大气降温 2℃.

9.1　由基本原理导出费米-狄拉克分布，讨论其性质. 占有数是能量的函数；但一个能级的能量与能量零点的选取有关，而占有数与能量零点的选取无关，这是否有矛盾.

9.2　试证：在费米能级附近，$-\partial f/\partial \varepsilon=1/4kT$，式中，$f$ 是费米-狄拉克分布函数. 这样，温度愈低，分布函数的倾斜度 $|\partial f/\partial \varepsilon|$ 愈大.

9.3　在金属内部，电子是处在一个方形势阱中. 在真空二极管内，板极具有负电压. 试从泡利原理出发，导出真空二极管的电流公式.

9.4　(1)为什么费米-狄拉克分布适用于金属中的导电电子气体？它怎样修正了电子对比热容的贡献？(2)为什么热发射产生的电子气体遵守麦克斯韦-玻尔兹曼统计.

9.5　弱简并费米气体的逸度 λ 可按非简并费米气体的逸度 y 展开成幂级数，求展开系数. 求弱简并费米气体的化学势和巨配分函数.

9.6　已知弱简并费米气体的巨配分函数，求化学势、内能、压强、熵、自由能及焓.

9.7　证明费米气体的熵 $S=-k\sum_j[f_j\ln f_j+(1-f_j)\ln(1-f_j)]$，$f_j$ 为单粒子量子态 j 上的占有数. 求在 $f_j\ll 1$ 时，熵的约化表达式.

9.8　如果声子遵守费米-狄拉克分布，固体比热的德拜理论会给出什么结果.

9.9　若气体的两个单粒子态的差别仅仅是具有不同的自旋 z 分量，则这两个态不能同时被占住. 试导出这种气体的平衡分布.

9.10　试述玻尔兹曼统计与费米统计在基本假设上的区别. 按两种统计分布，在两个温度下，画出能级占有数与能量的关系曲线. 它们对金属比热的预期与实验结果是否一致.

9.11　关于室温下的氦气，铜电子气，半导体锗中的电子与空穴的浓度等问题，需要

用什么统计处理.

9.12 由费米分布导出化学势与粒子数密度 n 等的关系. 证明在 $n\lambda_h^3 \ll 1$ 时，费米分布化为玻尔兹曼分布. 画出在 $T=0\text{K}$ 及 $T=\mu/5k$ 时 N_i 随 E_i 的变化图.

9.13 电子可以是处在自由状态或是处在一个能量为 $\varepsilon=-E_d$ 的束缚态. 求在连续谱处的态密度. 求低温近似下的化学势及自由电子数密度.

9.14 试证能量比化学势高 Δ 的量子态被占有的概率，等于能量比化学势低 Δ 的量子态不被占有的概率. 对给定的态密度，给出确定 μ 的方程，μ 怎样随 T 变.

9.15 容器内有正负电子及平衡化学反应 $\gamma \leftrightarrow e^+ + e^-$. 如果正负电子数相等，求化学势，求 $kT \gg m_e c^2$ 及 $kT \ll m_e c^2$ 时的电子数密度；如果正负电子数不相等，电子化学势 $\mu \neq 0$，求正电子的化学势及在 $kT \gg \mu \gg m_e c^2$ 时的净电荷密度.

9.16 对高温极限下的抗磁性，量子统计与经典统计的结果不同. 求量子化电子能级的简并度. 求电子气体的巨配分函数及高温磁化率.

9.17 已知费米气体的粒子数及体积，求 $T\approx 0\text{K}$ 时的费米能量，动量，温度. 求平均速率.

9.18 已知铅的质量密度及费米能，求电子数密度、原子数密度及化学价.

9.19 证明：在温度 $T\approx 0\text{K}$，三维电子气体的内能 $E_0=3N\varepsilon_F/5$，ε_F 是费米能量. 求证体积模量 $B=-V(\partial p/\partial V)_{T=0}=10E_0/9V$.

9.20 在一个理想晶体中，电子能量为 $E(k)=(a+bk^2)^{1/2}$. 求态密度、费米能量. 能量为 $2E_g=4\sqrt{a}$ 的光子能在带间直接感应光学跃迁，试计算与这一跃迁相应的 k 值.

9.21 已知电子能态密度为 $D(\varepsilon>0)=D_0$，$D(\varepsilon<0)=0$. 求 $T\approx 0\text{K}$ 时的费米能量. 在 $T\neq 0\text{K}$，导出非简并条件. 证明：在强简并条件下，电子比热与温度成正比.

9.22 已知电子及中子气体的粒子数与体积. 试计算费米波长与费米能量.

9.23 已知费米能量. 试分别对非相对论与极端相对论粒子，求费米气体在温度 $T\approx 0\text{K}$ 时的平均能量.

9.24 求一维电子气体的能态密度及在温度 $T\approx 0\text{K}$ 时的费米能量.

9.25 求自由电子气体在温度 $T\approx 0\text{K}$ 时的化学势. 已知金属中的电子数密度 $n=10^{22}/\text{cm}^3$，试计算电子在温度 $T\approx 0\text{K}$ 时的费米能量.

9.26 求电子在温度 $T\approx 0\text{K}$ 时的最大动能. 试对边长为 100 Å 的立方体铜中的电子，求第一激发态与基态间的能量差，并与能量 kT 在 $T=1\text{K}$ 时的值作一比较.

9.27 已知电子气体的粒子数及体积. 求气体在温度 $T\approx 0\text{K}$ 时的能量及压强，并与分子运动论的结果做一比较. 列举两种不能用经典统计解释，但可用量子统计解释的性质.

9.28 已知金属电子气体的电子数密度和费米能量. 求 $T\approx 0\text{K}$ 时的等温压缩系数.

9.29 已知原子的质量，核自旋及核磁矩. 如果费米气体在温度 $T\approx 0\text{K}$ 时能被外磁场 10^5Gs 完全极化，求粒子数密度的最大值.

9.30 一个费米气体原子核模型，假定核子是在核体积内自由运动的强简并费米气

体. 试计算单个核子的动能,以 MeV 为单位.

9.31　一个极端相对论电子气体,温度 $T\approx 0\text{K}$. 求它的压强与能量及体积的关系. 要该结果近似正确,N 与 V 应满足什么条件.

9.32　求强简并费米气体的巨配分函数 $\Xi=\Xi(\alpha,\beta,V)$,巨势 $J=J(T,V,\mu)$.

9.33　已知强简并费米气体的巨配分函数 $\Xi=\Xi(\alpha,\beta,V)$,求化学势、内能、压强、自由能、熵及焓.

9.34　已知强简并费米气体的巨势 $J=J(T,V,\mu)$,求化学势、内能、压强、自由能、熵及焓.

9.35　已知强简并费米气体的压强的表达式,求等压膨胀系数、压强系数、等温压缩系数及等温弹性模量.

9.36　已知强简并费米气体的熵及压强的表达式,求绝热过程方程.

9.37　已知强简并费米气体的熵及压强的表达式,求绝热压缩系数和绝热弹性模量.

9.38　已知强简并费米气体的熵及压强的表达式,求声速.

9.39　已知强简并费米气体的内能及压强的表达式,求定容热容量. 定压比热容及比热比.

9.40　求强简并费米气体的 Joule-Thomson 系数及反转曲线方程.

9.41　在温度 $T\approx 0\text{K}$,金属被拉伸. 求拉伸后,电子气体的费米面,能量及温度.

9.42　一种粒子具有自旋 1/2,磁矩 μ_m. 试求低温及高温量子磁化率,并与经典磁化率做一比较.

9.43　求极端相对论强简并费米气体的巨配分函数和巨势.

9.44　已知极端相对论强简并费米气体的巨配分函数,求化学势、内能、压强、自由能、熵及焓.

9.45　已知极端相对论强简并费米气体的巨势,求化学势、内能、压强、自由能、熵及焓.

9.46　取基态能量为零. 在 $kT\ll\mu_0$ 的低温下,定性讨论能量、比热容、熵、自由能及化学势等与温度之关系的主要项.

9.47　已知态密度曲线. 在温度 $T\approx 0\text{K}$ 及 $T\neq 0\text{K}$ 时,导出电子数与化学势及态密度的关系. 在 $kT\ll\mu$ 的低温下,导出化学势与温度的关系.

9.48　钠的电子数密度为 $n=10^{22}/\text{cm}^3$. 试计算费米能及比热的近似值,以 eV 表示.

9.49　画出三维电子气体在波数 $\boldsymbol{k}$ 空间中的费米球壳. 确定 $T\approx 0\text{K}$ 时的 k 的最大值及费米能. 论证电子对比热容的贡献与温度成正比.

9.50　画出金属定容比热与温度的函数关系. 为什么金属自由电子对比热容的贡献正比于温度.

9.51　求三维强简并电子气体的定容比热容. 求固定磁场中自旋对磁矩的贡献.

9.52　已知电子气体的 N 和 V,盒壁为无限高势垒. 求比热容,磁化率,压强及平均动能.

9.53　已知气体的 N 和 V,费米子与磁场的作用能为 $\pm\mu_B H$. 求在温度 $T\approx 0\text{K}$,费米气体的化学势、平均能量、压强、泡利自旋磁化率.

9.54 ^{3}He 与^{4}He 的混合物在低温下分成两个相,均近于强简并费米气体.试计算费米能,估算浓缩相的低温比热容.求升温所须的热量,在两相转变中所吸收的功率.

9.55 白矮星可看作是由强简并极端相对论电子气体和氦核构成.求费米能量 ε_F,内能 U 及简并压强 p;导出临界质量 M_C 的表达式.

9.56 如果粒子数密度足够大,中微子星可看作是极端相对论强简并费米气体.求星体质量与半径的关系.

9.57 一白矮星含强简并电子气体.若费米动量 $p_F=m_ec/10$,求电子数密度及压强.

9.58 一白矮星由极端相对论电子与硅离子构成,电子数密度 $n_e=14n_i$,求电子的平均能量.若气体密度 $\rho=10^9\text{g/cm}^3$,$T=10^8\text{K}$,离子气体遵守玻尔兹曼统计,试检验平均能量 $\overline{E}_e\gg\overline{E}_i$.证明白矮星质量可用基本物理常数表示.

9.59 若白矮星半径为 2×10^9cm,脉冲星半径为 10km,都具有太阳质量 2×10^{33}g,原子完全电离,求费米能.如温度为 10^7K,讨论电子及核子的简并性.

9.60 若在温度 $T\approx0$K,反应 $\text{p}+\text{e}+0.8\text{MeV}\rightarrow\text{n}$ 能发生,求最小电子数密度.估计中子星密度的下限.

9.61 假定中子星由非相对论中子气体构成.中心有一质量为 M,半径为 r_0 的重物.求 $r>r_0$ 处的中子密度.

9.62 求宇宙早期的平均粒子数密度和能量密度,求它们与体系尺度的关系.若 $T\approx10^{11}$K,假定电子与正电子间无作用是否合理.求粒子间碰撞的平均自由时间.

10.1 一个气体由具有两个能级 1 与 2 的玻色子构成.若 $N_1/N_2=2$,求气体温度.

10.2 证明非相对论性理想气体的压强 $p=2u/3$,极端相对论性理想气体的压强 $p=u/3$,式中 $u=U/V$ 为内能密度.这些结果同样适用于理想玻色气体与理想费米气体.

10.3 证明玻色气体的熵 $S=-k\sum_i[f_i\ln f_i-(1+f_i)\ln(1+f_i)]$,$f_i$ 为单粒子量子态 i 上的占有数.求在 $f_i\ll1$ 时,熵的约化表达式.

10.4 证明:在粒子间平均距离 d 远大于热运动的德布罗意波长 λ 时,玻色分布化为玻尔兹曼分布.若 $d\gg\lambda$,试求粒子的平均能量,要求准确到一阶修正量.

10.5 弱简并玻色气体的逸度 λ 可按非简并玻色气体的逸度 y 展开成幂级数,求展开系数.求弱简并玻色气体的化学势和巨配分函数.

10.6 已知弱简并玻色气体的化学势及巨配分函数的表达式.求内能、压强、熵、自由能及焓.

10.7 一个容器中盛有强简并玻色气体,容器外为真空.求单位时间从容器小孔逸出的分子数.

10.8 简述 M-B,F-D,B-E 三种统计,注意它们间的差别及与粒子全同性的联系.在什么情况下这些差别变得不重要.在什么温度范围,必须用量子统计处理二维中子气体.

10.9 求玻色气体在低温极限下的内能与热容量,为什么可把玻色气体的低温化学

势取作零.证明光子气体的能量正比于 T^4.

10.10　若动量空间中的约化密度矩阵是对角矩阵,即 $\phi(\boldsymbol{p}_1,\boldsymbol{p}_2)=f(\boldsymbol{p}_1)\delta_{\boldsymbol{p}_1,\boldsymbol{p}_2}$,证明坐标空间中的密度矩阵的对角元素为常数.

10.11　确定 $\boldsymbol{r}$ 表象中的单粒子密度矩阵 $\rho_1(\boldsymbol{r})$.求自由玻色子的 $\rho_1(\boldsymbol{r})$ 在 $T\approx T_c$,$r\to\infty$ 时的渐近行为.

10.12　证明:在 n 维空间中,辐射能量 $E\propto T^\alpha$,固体比热容 $c\propto T^\beta$.给出 α,β 与空间维数 n 的关系.求单原子分子的比热比 γ 与 n 的关系.

10.13　太阳表面温度为 5500K,半径为 $R_s=7\times10^5$km,地球半径为 6.37×10^3km,太阳和地球的平均距离为 1.5×10^8km.试估计地球表面的温度.

10.14　如果太阳像一个直径为 10^6km,温度为 6000K 的黑体,它在波长 3cm 处的每兆周带宽内发射的微波功率是多少?

10.15　导出黑体辐射的谱辐射强度 $I(\lambda)$.求谱辐射强度的极大值的位置 $\lambda_{\max}$及总辐射强度 I 与温度 T 的关系.

10.16　求黑体辐射的巨配分函数 $\Xi=\Xi(\alpha,\beta,V)$;求黑体辐射的压强、内能、焓、定容比热容、定压比热容、熵及自由能.

10.17　光子气体的化学势是多少.确定光子数密度与温度的关系.求光子气体的能谱密度及能量与温度的关系.

10.18　证明光子气体的压强 $p=U/3V$.求内能 U 与温度 T 的关系.

10.19　试求 ω 与 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 间的平均电磁能密度.求总电磁能密度与温度的关系.

10.20　导出经典电磁辐射的 Rayleigh-Jeans 公式.导出光子气体的普朗克公式.求小孔在单位时间辐射的能量与温度的关系.

10.21　求光子气体谱能量密度取极大值时的圆频率.该角频率在绝热膨胀过程中如何变化.

10.22　He-Ne 激光的波长为 6328Å,弥散角为 10^{-4}弧度.面积 1cm^2 的黑体与 He-Ne 激光具有相同的单色光功率 1mW.求黑体温度.

10.23　证明:光子气体的光子数 $N=\alpha V(kT/\hbar c)^3$,α 是一个无量纲常数.求定容比热与温度的关系.

10.24　为什么宇宙膨胀是绝热过程不是等温过程.如果宇宙的体积比它现在的体积大一倍,微波背景辐射的温度会是多少.求背景辐射的能量密度.

10.25　求微波背景辐射的光子数密度与温度的关系.计算 $T=3$K 时的光子数密度.

10.26　哪类实验给中微子气体的温度确定了最好的上限.宇宙中微子温度的上限是多少.按标准大爆炸理论,宇宙中微子的温度会是多少.

10.27　设宇宙球形腔的半径是 10^{28}cm.求宇宙的光子数及光子总能量.

10.28　有 $3N$ 个谐振子,振动频谱为 $g(\nu)=\gamma\nu^2$.试用最大振动频率 $\nu_{\max}$和 N 给出 γ.求出体系在低温下($kT\ll h\nu_{\max}$)的热容量.

10.29　一维分子晶体由 N 个双原子分子构成.每个分子可在它所在的格点上自由转动.试求晶体的热容量 C.

10.30　在低温下,固体中的声子,金属固体中的电子,超导体中的电子,绝缘体中的

电子等元激发气体的比热与温度的关系是什么?

10.31 求固体的巨配分函数 $\Xi=\Xi(\alpha,\beta,V)$;求固体的内能、定容热容量;讨论高温与低温极限.

10.32 试由固体比热的实验值确定它是导体还是绝缘体. 若 $\varepsilon<\hbar\omega_D$,态密度 $g=9\varepsilon^2/(\hbar\omega)^3$;否则,$g=0$. 求原子位移量平方的平均值. 讨论高温与低温极限.

10.33 石墨具有层状晶体结构. 实验发现,低温下石墨的比热与温度的平方成正比. 如何用德拜理论解释?

10.34 一维晶体的本征频率为 $\omega_n=\omega\sqrt{2(1-\cos(2\pi n/N))}$,试用量子统计求 $T\to\infty$时的定长比热容. 证明 $T\to 0\text{K}$ 时,比热容公式为 $A\omega^{-\alpha}T^{\gamma}$. 给出 α 和 γ.

10.35 按照玻色-爱因斯坦分布,证明$(\partial\mu/\partial T)_{N,V}<(\mu-\varepsilon_0)/T<0$,$(\partial\mu/\partial N)_{V,T}>0$,$\varepsilon_0$ 是基态能级的能量;化学势及其导数均是连续函数,无突变.

10.36 按照玻色-爱因斯坦分布,证明$(\partial N_0/\partial T)_{N,V}<0$,$(\partial N_e/\partial T)_{N,V}>0$,$N_0$ 是基态能级的占有数,$N_e=N-N_0$ 是激发能级的占有数.

10.37 按照玻色-爱因斯坦分布,证明$\lim\limits_{T\to 0\text{K}}N_0=N$,$\lim\limits_{T\to 0\text{K}}\mu=\varepsilon_0$,$\varepsilon_0$ 和 N_0 分别是基态能级的能量和占有数.

10.38 证明存在一个温度 T_{3N},当 $T=T_{3N}$时,三维玻色气体的单粒子基态能级的占有数 $N_0>N/2$,N 为气体粒子数. 给出 T_{3N}的表达式.

10.39 证明存在一个温度 T_{2N},当 $T=T_{2N}$时,二维玻色气体的单粒子基态能级的占有数 $N_0>N/2$,N 为气体粒子数. 给出 T_{2N}的表达式.

10.40 证明存在一个温度 T_{1N},当 $T=T_{1N}$时,一维玻色气体的单粒子基态能级的占有数 $N_0>N/2$,N 为气体粒子数. 给出 T_{1N}的表达式.

10.41 如果构成理想气体的近独立粒子只具有非简并能级,则这种理想气体不会有粒子按单粒子能级的最概然分布. 试讨论之.

10.42 若气体由 6 个玻色子构成,每个玻色子有四个能级,气体总能量 $E=12$. 试分别按玻尔兹曼统计与玻色统计确定各可能分布出现的概率. 确定最概然分布.

10.43 证明:对具有简并的及非简并的单粒子能级的玻色气体:非简并能级 n_j 上的最概然占有数不为零的必要条件是 $\mu=\varepsilon_{nj}$;简并能级 di 上的最概然占有数是 $N_{di}=(g_{di}-1)/[\exp(\alpha+\beta\varepsilon_{di})-1]$,式中 $\alpha=-\beta\mu$,$\beta=1/kT$.

10.44 按照具有非简并单粒子能级的玻色气体的最概然分布,证明玻色气体向非简并单粒子能级的凝聚,是一级相变或零级相变.

10.45 按照具有非简并单粒子能级的玻色气体的最概然分布,证明玻色气体在圆盘型势阱中只能向一个非简并单粒子能级凝聚;在雪茄型势阱中,则可以向几个非简并单粒子能级凝聚.

10.46 画出单粒子态密度及能级占有数与能量的关系曲线. 求玻色气体的凝聚温度 T_c. 求它在 $T<T_c$ 时的化学势及粒子数密度与总能量的表达式.

10.47 为什么认为二维及一维玻色气体不能实现玻色凝聚.

11.1　某气体粒子的能量 $\varepsilon=ap^l$，p 为粒子动量. 求气体压强 P 与能量密度 u 的关系.

11.2　某理想气体装在半径 R 的球形容器内，温度为 T. 气体分子的质量为 m，分子数密度为 n. 设气体分子与容器壁弹性碰撞，求气体对器壁产生的压强.

11.3　估计宇宙射线中的质子在海平面附近的平均自由程.

11.4　金属中的电子-电子碰撞平均自由程很长，为什么. 定性讨论其与温度的关系.

11.5　求空气中氮原子碰撞的平均时间间隔. 在 $T\approx 0$K，若费米动量 $p_F=m_e c$，试计算简并电子气体的粒子数密度.

11.6　容器被隔成盛有氦气的两半，温度分别为 150K 和 300K. 隔板有小孔. 孔径如何决定达到稳态的过程. 若平均自由程远大于或远小于孔径，求两边气体的平均自由程之比.

11.7　估计空气分子离开原地 5m 所需的时间.

11.8　呼出的分子需多长时间才能以可观的概率扩散到 1m 远处?

11.9　氢原子间的有效作用势尺度约为 4Å. 估计原子-原子散射基本上是 S 波散射时的温度.

11.10　证明:光子气体的压强等于能量密度的 1/3;若器壁能全反射，则绝热方程为 $pV^\gamma=$常量，求 γ 的数值.

11.11　证明:光子气体对理想反射壁的压强 $p=u/3$. 用热力学理论证明光子气体的内能密度 u 及压强 p 都只与温度 T 有关，导出 $p(T)$的函数形式.

11.12　已知某气体含待定参数的压强比热容表达式 $p(T,V)$，$c_V(T,V)$，求待定参数间的关系. 求 $U(T,V)$及 $p(U,V)$的表达式. 若为经典理想气体，对待定参数有什么限制.

11.13　声速可用绝热压缩率表示：$c_s^2=[(\partial\rho/\partial p)_s]^{-1}$. 求空气的声速，分子碰撞频率，分子平均自由程及其与特征波长之比，特征频率与碰撞频率之比. 解释“绝热”近似的合理性.

11.14　声速 $v=\sqrt{\text{绝热弹性模量/密度}}$，验证此公式的量纲正确性. 空气声速为 340m/s 时，分子方均根速率为 500m/s，为什么传声过程是准静态的.

11.15　对零温极端相对论理想费米气体，给出气体的能量密度，压强及状态方程. 推导小密度涨落的传播方程. 求声速的表达式.

11.16　推导空气分子平均自由程的粗略表达式. 求慢分子及快分子的平均自由程.

11.17　海平面温度为 300K，求氢气的多大部分能逃脱地球引力场. 若上部大气厚度为 100km，估计一个具有地球逃逸速度的分子要逃离大气所需的时间.

11.18　气体由两种分子构成，碰撞截面为 $A|\boldsymbol{v}_{12}|$，$|\boldsymbol{v}_{12}|$为相对速度的大小. 求质心动能的平均值. 求不同种分子间的碰撞速率.

11.19　已知氩气和氦气的分子量及它们在标准状态下的黏度. 试求氩气和氦气在标准状态下的(1)平均自由程之比；(2)有效截面积之比；(3)导热系数之比；(4)扩散系数之比.

11.20　在刚球引力模型中，气体分子的有效直径 $\sigma=\sigma_0\sqrt{1+C/T}$，$T$ 是气体温度.

证明：气体的黏度 $\eta=\eta_0(T/273)^{3/2}[(273+C)/(T+C)]$.

11.21 某物质遵守麦克斯韦速度分布.试用弛豫时间近似证明，该物质在弱电场下的电导率为 $\sigma=ne^2\bar{\tau}_0/m$，$\bar{\tau}_0$ 为平均弛豫时间.

11.22 黏度 $\eta=180$ 微泊，温度为27℃的气体中，有一个半径 $R=0.0001$cm 的油滴.试求在10秒钟后，油滴位移量的方均根值.忽略重力效应.

11.23 半径为 R 的圆盘以恒定速度 $\boldsymbol{v}$ 在稀薄气体中运动，圆盘的运动方向与盘面垂直，气体的温度为 T，分子密度为 n，试求圆盘所受到的阻力.

11.24 一个小物体在温度为 T 的流体中随机运动.证明位移平方的平均值为 $\overline{(\Delta x)^2}=Tt/\lambda$，$\Delta x=x-\bar{x}$，$t$ 是时间，λ 与黏度成正比.

11.25 推导气体扩散系数 D 的近似表达式，估计空气扩散系数的数值.

11.26 证明：压强与黏度之比近似等于气体分子的碰撞频率.计算气体分子在标准状态下的碰撞频率.

11.27 推导氦气热导率的近似表达式.估计 ^{3}He 与 ^{4}He 在室温下的热导率之比.在温度靠近2K处，此比值会出现异样吗？

11.28 绝热闭合性泡沫材料的热导与多种因素有关.影响绝热性能的最主要因素是什么？

11.29 讨论气体恒温热导与气体密度的关系.为什么热水瓶能保温？

11.30 画出绝缘固体热导率与温度的关系曲线.在低温及高温极限下，给出热导率与温度的关系式.

11.31 给出热传导方程及热导率的表达式.讨论金属热传导的量子统计性.

11.32 容器内充有体积为1000cm^3，温度为4.2K的液氦，从温度为77K的液氮吸热，气化膨胀逸出.估计液氦完全逸出所需的时间.

11.33 导出热导系数，黏度及扩散系数的近似表达式.

11.34 导出气体热导系数的近似表达式.估计气体在室温和大气压条件下的热导系数的数量级.

11.35 气体传播声波时会使气体温度周期性变化，热导会减弱这种变化.求两种变化之比.求可忽略热导的条件.

11.36 证明：在给定温度下，经典气体的黏度与压强无关.

11.37 求稀薄气体黏度 η 的近似表达式.经典气体的 η 与温度及压强有何关系.估计在室温和大气压下空气的 η 的数值.

11.38 导出简并电子气体电导率与电子数密度及有效碰撞时间的关系.

11.39 带电粒子体系在恒定电场中处于热平衡.求粒子数密度的梯度、扩散通量、漂移通量.求迁移率 μ 与扩散系数 D 间的爱因斯坦关系：$\mu=eD/kT$.

11.40 低温电子体系在密度梯度和电场作用下达到热平衡.求化学势与费米能及静电势的关系，费米能与电子数密度的关系.求电导率、扩散系数、费米面上的态密度的关系.

11.41 求一维、二维及三维非相对论电子气体的能态密度.求扩散系数与能态密度，电导率与电子数密度的关系.

11.42　低压气体在管内流动，试导出净分子流与压力梯度的关系. 容器内的气体经管道进入真空，估计气体压强降到千分之一所需的时间.

11.43　流动气体因膨胀而冷却. 导出气体温度与 Mach 数的关系：$T_0/T=1+M^2/3$，导出压强与 Mach 数的关系. 求气体流速在 $T\to 0$K 时的极限值.

11.44　解释推导玻尔兹曼动力学方程时所做的假设. 推导出玻尔兹曼碰撞积分.

11.45　宇宙飞船的体积为 V，船中的双原子气体分子经小孔向外泄漏. 求船内气体的温度及分子数密度随时间变化的规律.

11.46　容器边长为 10cm，盛有标准状态的 He 气. 试估计单位时间内与器壁碰撞的分子数.

11.47　盒子被隔板分成相等的两部分，右边为真空. 气体在恒温下从盒子的左边经小孔进入右边. 求左边气体压强与时间的关系.

11.48　写出麦克斯韦速度分布. 固体能吸附法向速度大于 v_T 的分子，不能吸附法向速度小于 v_T 的分子. 求固体吸附气体分子的速率.

11.49　容器内的气体在恒温下从小孔逸出. 求逸出速率及容器内的气体分子数与时间的关系.

11.50　气体从小孔向真空逸出. 气体温度恒定，小孔直径远小于分子平均自由程. 求质量逸出速率. 混合气体的相对质量逸出率是否仅与相对含量有关.

11.51　二维体系的哈密顿量是 $H=(p_1^2+p_2^2)/2m+\mu^2(x_1^2+x_2^2)/2-\lambda(x_1^2+x_2^2)^2/4$. 体系的温度 T 很小. 求粒子越过势阱边缘逃脱的速率.

11.52　一个体积为 0.25L，装有 400K，10^{-4}atm 氧气的密封瓶子，在月球上出了个小洞. 瓶内分子数如何随时间变. 气体分子的数目经多长时间减为原来数目的十分之一？

11.53　证明气体分子碰壁数 $\Gamma=n\bar{v}/4$. 绝热容器被有小孔的隔层分成两部分，试按隔层导热与绝热，分别求气体温度及压强与时间的关系.

11.54　给出二维单原子气体的速率分布. 求气体状态方程，定容及定压比热. 求单位时间碰到单位长度上的分子数.

11.55　气体从小孔逸出. 求容器内外气体分子的最概然速率. 气体在扩散流动中冷却到 70K. 求低温气体中的声速及气体的平均流速.

11.56　从 1200K 的高温炉中射出的银原子束，经小孔准直后垂直射到屏上. 证明不可能无限减小光斑直径. 若屏距圆孔 1m，试估计屏上斑点直径的最小值.

11.57　在氢原子束中，原子能量大于 100eV. 测量氢原子束能量分布的装置如图. 试述测量原理.

11.58　气体从小孔泻流到真空形成分子束. 若小孔面积，或气体压强不变时的温度，或温度不变时的压强，或温度与压强不变时的分子质量等增大为原值的 4 倍，分子束强度如何变？

11.59　求氢分子束中的分子速率分布、平均速率、最概然速率. 求分子束率及氢分子的平均转动能量.

11.60　高温炉，准直器及真空环境共同产生钠原子束. 求单位时间进入原子束的钠

原子数，原子束内的速率分布. 为使原子束在 1m 范围内保持良好准直性，真空的压力应是多少？

11.61 若铍原子束行进 1m 时的损失小于 $1/e$. 求背景气体的压强，原子飞 1m 所需的平均时间，及原子束打在墙上产生的压强. 和背景气体的压强作一比较.

目　录

第一章　热力学状态与热力学第一定律

一、热力学第零定律、温度及状态方程

1.1　简述下列各仪器测量温度的基本原理，并用一句话说出每种仪器的特点：等容气体温度计，温差电偶温度计，热敏电阻温度计.

解　(1) *等容气体温度计*：根据气体体积保持不变时压强随温度变化的原理制成，可用于逼近理想气体温度计.(2) *温差电偶温度计*：根据热电动势随温度的变化规律制成.热电动势与温度的关系为 $\varepsilon=a+bt+ct^2+\mathrm{d}t^3$，其中 ε 为热电动势，t 为温差，a、b、c 及 d 为常数.温差电偶温度计的测量范围较宽，它能测量 -200℃至 1600℃的温度，并在 630.74℃到 1064.43℃范围作为实用的标准温度计.(3) *热敏电阻温度计*：通过测量金属丝的电阻来测量温度.用纯铂丝做成的电阻温度计，其精度很高，且量温范围广，经常在 13.81K 至 903.89K 范围作为标准温度计.

1.2　简述三种精确测温仪器，它们的温度适用范围及每种仪器的一大优点，至少须包括一种能测量温度低至 1K 的仪器.

解　(1) *磁温度计*：磁温度计的原理是基于磁化率与温度的关系(居里定律)$\chi=\dfrac{C}{T}$，其中 χ 为磁化率，C 为常数.它的优点是能测 1K 以下的温度.(2) *光测高温计*：其原理是根据测得的高温物体所辐射的热量，再应用辐射的斯特藩-玻尔兹曼定律推算出高温物体的温度.原则上，它能测任意高的温度.测量时，不直接与所测物体接触，因而多用于测量星体的温度.(3) *蒸汽压温度计*：蒸汽压温度计是一种测低温的温度计.它的原理是根据这样的事实，即一个化学纯的物体的饱和蒸汽压与蒸汽温度有一定关系.假如这个关系已先知，就可用测量气压的办法来确定温度.它可测至 14K 的低温，它是测量低温的较为常用的温度计.

1.3　道尔顿温标.道尔顿提出一种温标：规定在给定的压强下理想气体体积的相对增量正比于温度的增量，采用在标准大气压时水的冰点温度为 0 摄氏度，沸点的温度为 100 摄氏度.试用摄氏度 t 来表示道尔顿温标的温度 τ.

解　设理想气体的压强一定时，温度的增量为 $\mathrm{d}\tau$，相应的体积的相对增量为$\dfrac{\mathrm{d}V}{V}$，比例系数为 α，则按规定有

$$\frac{\mathrm{d}V}{V}=\alpha\mathrm{d}\tau$$

完成对上式的积分，考虑到温度 $\tau=\tau_0$ 时，气体的体积为 V_0，温度为 τ 时，气体的体积为 V，则有

$$\ln\frac{V}{V_0}=\alpha(\tau-\tau_0)$$

另一方面，对于理想气体定压摄氏温标 t 有

$$\frac{V}{V_0}=\frac{T}{T_0}=\frac{t+273.15}{t_0+273.15}$$

把$\frac{V}{V_0}$代入 $\ln\frac{V}{V_0}$表达式，并考虑到在水的冰点和沸点的定标温度处有 $\tau_0=t_0=0,\tau_1=t_1=100$，代入后可得比例系数

$$\alpha=\frac{1}{100}\ln\frac{373.15}{273.15}=\frac{1}{320.55}$$

于是得道尔顿温度 τ 和摄氏温度 t 之间的关系为

$$\tau=\frac{1}{\alpha}\ln\frac{V}{V_0}=320.55\ln\left(\frac{t}{273.15}+1\right)$$

道尔顿温标是非线性的，因此它与理想气体摄氏温标之间也呈非线性关系.

1.4 某气体的定压温标和定容温标测得的温度相等，证明该气体的状态方程为 $\theta=\alpha(p+a)(V+b)+c$. 其中 θ 为该气体的定压温度计和定容温度计所测得的共同温度，α、a、b 和 c 都是常数.

解 设在水的冰点 θ_i 和沸点 θ_s 时，定压温度计中气体的相应的体积分别为 V_i 和 V_s，在任一温度 θ_p 下，相应的气体的体积为 V. 另外，又设在恒定压强下，气体的温度和体积成线性关系，则有

$$\frac{\theta_p-\theta_i}{V-V_i}=\frac{\theta_s-\theta_i}{V_s-V_i}$$

由此解得

$$\theta_p=\frac{\theta_s-\theta_i}{V_s-V_i}V-\frac{\theta_s-\theta_i}{V_s-V_i}V_i+\theta_i=A(p)V+B(p)$$

由于 V_i 和 V_s 与气体的压强有关，所以式中 A 和 B 均为 p 的函数.

对于定容温度计同样可得

$$\theta_V=D(V)p+E(V)$$

式中，D 和 E 都为 V 的函数. 按题设这两种温标的温度相等，即 $\theta_p=\theta_V=\theta$，所以有

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial V}\right)_p=\left(\frac{\partial\theta_p}{\partial V}\right)_p=A(p)$$

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial p}\right)_V=\left(\frac{\partial\theta_V}{\partial p}\right)_V=D(V)$$

选 p、V 作为自变量，则气体的状态方程为

$$\theta=\theta(p,V)$$

$$\mathrm{d}\theta=\left(\frac{\partial\theta}{\partial V}\right)_p\mathrm{d}V+\left(\frac{\partial\theta}{\partial p}\right)_V\mathrm{d}p=A(p)\mathrm{d}V+D(V)\mathrm{d}p$$

由 $\mathrm{d}\theta$ 的全微分条件得

$$\frac{\mathrm{d}A(p)}{\mathrm{d}p}=\frac{\mathrm{d}D(V)}{\mathrm{d}V}=\alpha$$

式中，α 为一常数. 对上述方程完成对 p、V 的积分，得

$$A(p)=\alpha(p+a)$$

$$D(V) = \alpha(V + b)$$

代入 $d\theta$ 的表达式得

$$d\theta = \alpha(p + a)dV + \alpha(V + b)dp = d[\alpha(p + a)(V + b)]$$

完成积分得

$$\theta = \alpha(p + a)(V + b) + c$$

式中 a、b 和 c 均为积分常数.

1.5　已知空气中几种主要组分的体积百分比是：N_2——78%，O_2——21%，Ar——1%，求

(1) 空气的平均摩尔质量；

(2) 各组分的质量百分比；

(3) 标准状态下各组分的分压强；

(4) 标准状态下各组分的密度及空气的密度.

解　用下标 1、2 和 3 表示 N_2、O_2 和 Ar 的量，$x_i = \frac{V_i}{V}$ 代表各组分的体积百分数，$V = \sum V_i$. 这里要用到求统计平均值的常用方法——加权平均法.

(1) 空气中第 i 种组分的状态方程为

$$\mu_i p V_i = M_i RT$$

对各组分 i 求和，得

$$pV = \frac{\sum_i M_i RT}{\sum_i \frac{V_i}{V}\mu_i} = \frac{MRT}{\sum_i x_i \mu_i}$$

式中 $M = \sum_i M_i$ 为空气的总质量，与混合理想气体的状态方程 $pV = \frac{MRT}{\mu}$ 比较得

$$\bar{\mu} = \mu = \sum_i x_i \mu_i = 29.0\text{g/mol}$$

其中 $x_i = \frac{V_i}{V}$ 为求 $\bar{\mu}$ 时的统计权重.

(2) 由第 i 组分气体的状态方程 $pV_i = \frac{M_i RT}{\mu_i}$ 和混合气体的状态方程 $pV = \frac{MRT}{\mu}$ 之比得

$$\frac{V_i}{V} = \frac{M_i}{M}\frac{\mu}{\mu_i}$$

由此得各组分的质量百分比为

$$\frac{M_i}{M} = \frac{V_i}{V} \cdot \frac{\mu_i}{\mu} = x_i \frac{\mu_i}{\mu}$$

得 N_2、O_2 和 Ar 的质量百分比分别为

$$\frac{M_1}{M} = 0.78 \times \frac{28}{29} = 75.3\%$$

$$\frac{M_2}{M} = 0.21 \times \frac{32}{29} = 23.2\%$$

$$\frac{M_3}{M}=0.01\times\frac{39.9}{29}=1.4\%$$

(3) 设第 i 种组分气体的分压为 p_i，则它的状态方程可写为 $p_iV=\frac{M_i}{\mu_i}RT$，与 $pV_i=\frac{M_i}{\mu_i}RT$ 比较得分压

$$p_i=\frac{V_i}{V}p=x_ip$$

故 N_2、O_2 和 Ar 在标准状态($p=1\text{atm}$，$T=273\text{K}$)下的分压分别为

$$p_1=0.78\text{atm}$$
$$p_2=0.21\text{atm}$$
$$p_3=0.01\text{atm}$$

(4) 对标准状态下的空气，由 $p_iV=\frac{M_i}{\mu_i}RT$ 得各组分的密度为

$$\rho_i=\frac{M_i}{V}=\frac{p_i\mu_i}{RT}=\frac{V_i}{V}\mu_i\frac{p}{RT}=\frac{\chi_i\mu_i}{V_0}$$

其中 $V_0=22.4\text{L}$ 为 1mol 气体在标准状态下的体积. 由此可得 N_2、O_2 和 Ar 的密度分别为

$$\rho_1=0.976\text{g/L}$$
$$\rho_2=0.300\text{g/L}$$
$$\rho_3=0.018\text{g/L}$$

空气的密度

$$\rho=\frac{M}{V}=\sum\rho_i=1.29\text{g/L}$$

1.6 设有 A、B 和 C 三个气体系统，当 A 和 C 处于热平衡时满足方程

$$p_AV_A-nap_A-p_CV_C=0$$

当 B 和 C 处于热平衡时满足方程

$$p_BV_B-p_CV_C+\frac{nbp_CV_C}{V_B}=0$$

式中 n、a 和 b 均为常数. 试根据热力学第零定律，求：

(1) 各系统的状态方程；

(2) 当 A 和 B 处于热平衡时满足的关系式.

解 (1)由热力学第零定律推知，当 A 和 B 分别与 C 处于热平衡时，A、B 也处于热平衡状态，三个系统具有一个共同的状态参量：温度. 由题中给出的两个方程可得

$$p_CV_C=p_A(V_A-na)$$

$$p_CV_C=\frac{p_BV_B}{1-\frac{nb}{V_B}}$$

由上面二式可以看出，方程式右边与 C 无关，只与 A 或 B 系统的状态有关，同理 p_CV_C 也只与 C 系统的状态有关，故知

$$p_A(V_A-na)=f(T_A)$$

$$\frac{p_B V_B}{1-\dfrac{nb}{V_B}}=f(T_B)$$

$$p_C V_C=f(T_C)$$

式中 $f(T)$ 可以是系统温度 T 的某个函数，其具体形式与所取的温标有关.上面三式即为系统 A、B 和 C 的状态方程.

(2) 若 A、B 两系统处于热平衡时，$f(T_A)=f(T_B)$，故满足关系

$$p_A(V_A-na)=\frac{p_B V_B}{1-\dfrac{nb}{V_B}}$$

或

$$p_A(V_A-na)\left(1-\frac{nb}{V_B}\right)=p_B V_B$$

1.7　总厚度为 x 的一双金属片(图 1.1)，在温度 T 时双金属片是直的，当加热至 $T+\Delta T$ 时，此双金属片的曲率半径 R 是多少？已知此两金属的线膨胀系数分别为 α_1 与 $\alpha_2(\alpha_2>\alpha_1)$，可假设两金属片的厚度都是 $x/2$，$x\ll R$.

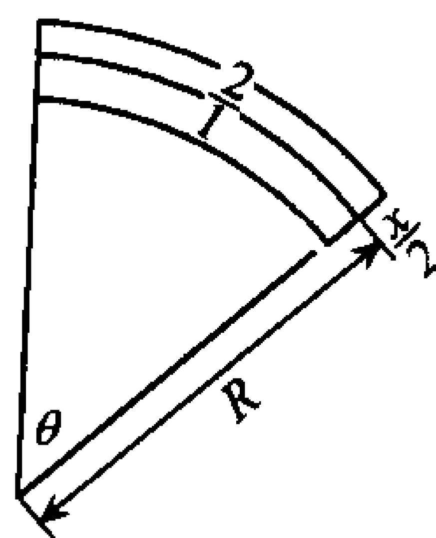


图 1.1

解　设温度为 T 时金属片的原长度为 l_0，则加温后两金属片的中心线的长度分别为

$$l_1=l_0(1+\alpha_1\Delta T)\qquad(1)$$

$$l_2=l_0(1+\alpha_2\Delta T)\qquad(2)$$

设曲率半径为 R，金属片的张角为 θ，忽略厚度的变化，则有

$$l_2=\left(R+\frac{x}{4}\right)\theta,l_1=\left(R-\frac{x}{4}\right)\theta$$

$$l_2-l_1=\frac{x}{2}\theta=\frac{x}{2}\,\frac{l_1+l_2}{2R}=\frac{xl_0}{4R}[2+(\alpha_1+\alpha_2)\Delta T]\qquad(3)$$

由式(1)、(2)得

$$l_2-l_1=l_0\Delta T(\alpha_2-\alpha_1)\qquad(4)$$

由式(3)、(4)即得

$$R=\frac{x}{4}\,\frac{[2+(\alpha_1+\alpha_2)\Delta T]}{(\alpha_2-\alpha_1)\Delta T}$$

1.8　气体的狄特里奇状态方程为

$$p(V-b)=RT\mathrm{e}^{-\frac{a}{RTV}}$$

式中 a 和 b 为常数，且 $\left|\dfrac{b}{V}\right|\ll1$，$\left|\dfrac{a}{V^2p}\right|\ll1$，求这种气体的第二、第三位力系数.

解　依题意

$$\left|\frac{b}{V}\right|\ll1,\left|\frac{a}{V^2p}\right|\ll1$$

上面第二个条件可改写为 $\left|\dfrac{a}{RTV}\right|\ll1$，由此得

$$pV=\frac{RT}{1-\frac{b}{V}}e^{-\frac{a}{RTV}}\approx RT\left(1+\frac{b}{V}+\frac{b^2}{V^2}+\cdots\right)\left(1-\frac{a}{RTV}+\frac{1}{2}\left(\frac{a}{RTV}\right)^2+\cdots\right)$$

$$=RT+\left(b-\frac{a}{RT}\right)\frac{1}{V}+\left(b^2+\frac{a^2}{2R^2T^2}-\frac{ab}{RT}\right)\frac{1}{V^2}+0\left(\frac{1}{V^3}\right)$$

比较可得迭特里奇气体的第二、第三位力系数分别为

$$B(T)=b-\frac{a}{RT}$$

$$C(T)=b^2+\frac{a^2}{2R^2T^2}-\frac{ab}{RT}$$

1.9　实验测得某顺磁物质的温度随磁场 H 和磁化强度 m 的变化率分别为

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_m=\frac{H}{T},\quad \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H=-\frac{CH}{T^2}$$

其中 C 为常数. 试求该顺磁物质的状态方程.

解　选取 T 和 H 作为自变量，则顺磁物质的状态方程为

$$m=m(T,H)$$

$$\mathrm{d}m=\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial m}{\partial H}\right)_T\mathrm{d}H=\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H\mathrm{d}T-\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_m\mathrm{d}H$$

$$=-\frac{CH}{T^2}\mathrm{d}T+\frac{C}{T}\mathrm{d}H=\mathrm{d}\left(\frac{CH}{T}\right)$$

对上式积分，得到该顺磁物质的状态方程为

$$m=\frac{CH}{T}$$

其中我们已经选取了积分常数为零，因为对顺磁物质，当 $H=0$ 时 $m=0$.

1.10　实验测量某种气体的体积 V 随温度和压强的变化率给出

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{a}{T^2}+\frac{b}{p}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-Tf(p)$$

其中 V 是气体的摩尔体积，a 和 b 是常数，$f(p)$ 只依赖压强 p. 人们还发现，当 $p\to 0$ 时，气体的摩尔定压比热容 $c_p\to\frac{5}{2}R$，R 为气体常数.

(1) 求该气体的状态方程；

(2) 求 c_p 作为 T 和 p 的函数的表达式.

解　(1) 选 T 和 p 作为自变量，则该气体的状态方程为 $V=V(T,p)$，其微分表达式为

$$\mathrm{d}V=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p=\left(\frac{a}{T^2}+\frac{b}{p}\right)\mathrm{d}T-Tf(p)\mathrm{d}p$$

$\mathrm{d}V$ 为全微分，由全微分条件得

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{a}{T^2}+\frac{b}{p}\right)\right]_T=\left[\frac{\partial}{\partial T}(-Tf(p))\right]_p$$

求偏导数后，得

$$f(p)=\frac{b}{p^2}$$

把 $f(p)$代回 $\mathrm{d}V$ 的表达式，得

$$\mathrm{d}V=\frac{a}{T^2}\mathrm{d}T+\frac{b}{p}\mathrm{d}T-\frac{bT}{p^2}\mathrm{d}p=d\left(-\frac{a}{T}+\frac{bT}{p}\right)$$

完成积分，得该气体的状态方程

$$V-V_0=-\frac{a}{T}+\frac{b}{p}T$$

式中 V_0 为积分常数.

(2) $c_p=c_p(T,p)$，c_p 对 p 求偏导数，得

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T=T\frac{\partial^2 s}{\partial T\partial p}$$

由麦氏关系$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，代入上式，得

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p=\frac{2a}{T^2}$$

在 T 保持不变下完成积分，得

$$c_p=\frac{2a}{T^2}p+g(T)$$

式中 g 为 T 的函数，待定. 按题意，当 $p\to 0$ 时，$c_p\to\frac{5}{2}R$，所以有

$$\lim_{p\to 0}c_p=g(T)=\frac{5}{2}R$$

代回 c_p 的表达式，得

$$c_p(T,p)=\frac{5}{2}R+\frac{2a}{T^2}p$$

1.11　已知某气体的体膨胀系数 α 和等温压缩系数 κ 分别为

$$\alpha=\frac{1}{T}\left(1+\frac{3a}{VT^2}\right),\kappa=\frac{1}{p}\left(1+\frac{a}{VT^2}\right)$$

其中 a 是常数. 求该气体的状态方程.

解　选 T 和 V 作为自变量，则气体的状态方程为 $p=p(T,V)$，其微分表达式为

$$\mathrm{d}p=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V=-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V=\frac{\alpha}{\kappa}\mathrm{d}T-\frac{1}{V\kappa}\mathrm{d}V$$

把 α 和 κ 的表达式代入上式，得

$$\frac{\mathrm{d}p}{p}=\frac{1+\frac{3a}{VT^2}}{T\left(1+\frac{a}{VT^2}\right)}\mathrm{d}T-\frac{1}{V\left(1+\frac{a}{VT^2}\right)}\mathrm{d}V=\frac{\mathrm{d}T}{T}-\frac{\mathrm{d}V}{V}-\frac{\mathrm{d}\left(\frac{a}{VT^2}\right)}{1+\frac{a}{VT^2}}$$

完成积分，得

$$\ln p=\ln T-\ln V-\ln\left(1+\frac{a}{VT^2}\right)+\ln C$$

或

$$p = \frac{CT}{V\left(1 + \frac{a}{VT^2}\right)}$$

式中 C 为积分常数.

若设气体的量为 1mol，当 $V \to \infty$ 时，气体将趋近理想气体，其状态方程为 $pV = RT$，由

$$\lim_{V\to\infty} pV = \lim_{V\to\infty} \frac{CT}{1 + \frac{a}{VT^2}} = CT$$

比较得 $C = R$，该气体的状态方程为

$$pV = \frac{RT}{1 + \frac{a}{VT^2}}$$

1.12 两个比热容分别为 c_1 和 c_2 的系统，接触后达到共同的温度 T_f. 如果系统 1 的初始温度为 T_1，问系统 2 的初始温度为多少？可以假定两个系统的总能量保持不变.

解 设系统 2 的初始温度为 T_2，根据能量守恒，可知一系统放出的热量等于另一系统吸收的热量，即

$$c_1(T_f - T_1) = c_2(T_2 - T_f)$$

解之得

$$T_2 = \frac{c_1}{c_2}(T_f - T_1) + T_f$$

二、热力学第一定律及其应用

1.13 (1) 从热力学第一定律和 c_p、c_v 的定义为出发点，证明 $c_p - c_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，其中，$c_p$ 和 c_v 分别为每摩尔物质的定压比热容和定容比热容，U 和 V 是每摩尔物质的能量和体积；

(2) 利用上面的结果和表达式 $p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$，求范德瓦耳斯气体 $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ 的比热容差 $c_p - c_v$. 用所得结果证明，在定压 p 下，当 $V \to \infty$ 时，得到理想气体的比热容差.

证 (1) 由 $H = U + pV$，得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

取 $U = U[T, V(T, p)]$，则上式可写为

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

因而，有

$$c_p - c_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

(2) 对范氏气体：$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V-b}$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{R}{\frac{RT}{V-b}-\frac{2a(V-b)}{V^3}}$$

因而，有

$$c_p-c_v=\frac{R}{1-\frac{2a\left(1-\frac{b}{V}\right)^2}{VRT}}$$

当 $V\to\infty$，则 $c_p\to c_v\to R$. 这正是理想气体的结果.

1.14 一摩尔服从范德瓦耳斯状态方程的气体，如果它的内能由式 $u=cT-\frac{a}{V}$（V 为摩尔体积，a 是状态方程的常数之一，c 为常数）给出，计算摩尔比热容 c_v 和 c_p.

解 $c_v=\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V=c$

$$c_p=\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V+\left[\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T+p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=c+\left(\frac{a}{V^2}+p\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

由范德瓦耳斯方程

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$$

求得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{R}{p-\frac{a}{V^2}+\frac{2ab}{V^3}}$$

因此

$$c_p=c+\frac{R\left(p+\frac{a}{V^2}\right)}{p-\frac{a}{V^2}+\frac{2ab}{V^3}}=c+\frac{R}{1-\frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}}$$

1.15 一固体的密度为 ρ，质量为 M，线膨胀系数为 α，证明在压强为 p 时比热容 c_p 与 c_v 之间有如下关系：

$$c_p-c_v=3\alpha\frac{M}{\rho}p$$

证 由热力学第一定律 $dQ=dU+pdV$ 及对于固体 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p\approx\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$，得

$$c_p-c_v=\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (*)$$

由线膨胀系数的定义 $\alpha=\alpha_{体}/3=\frac{1}{3V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=3\alpha V=3\alpha\frac{M}{\rho}$$

将此式代入式(*)，最后得

$$c_p - c_v = 3\alpha - \frac{M}{\rho}p$$

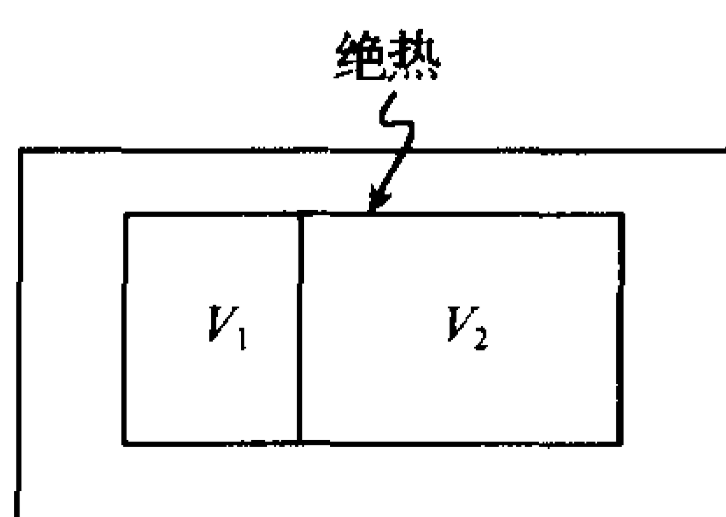


图 1.2

1.16 一理想气体起初被限制在体积为 V_1+V_2 的绝热容器的 V_1 部分，容器的剩余部分是空的(图 1.2). 当隔板抽掉后，气体膨胀而充满整个容器. 如果气体的初始温度为 T，求它的终了温度.

解 这是一个理想气体的绝热自由膨胀过程，内能不变，因而温度不变，即终了温度仍为 T.

1.17 (1) $t=0$℃的 1mol 理想气体，等温地从 V_0 膨胀到 $10V_0$，求对外所做的功 W；(2) $t_i=0$℃的 1mol 理想气体，绝热地从 V_0 膨胀到 $10V_0$，求终温 t_f.

解 (1)

$$W = \int_{V_0}^{10V_0} p\mathrm{d}V = \int_{V_0}^{10V_0} \frac{RT}{V}\mathrm{d}V = RT\ln 10 = 5.2 \times 10^3 \mathrm{J}$$

(2) 由绝热过程方程 $pV^{\gamma}=$常数，及状态方程 $pV=RT$，得 $TV^{\gamma-1}=$常数. 所以，

$$T_f = T_i\left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma-1}$$

若理想气体是单原子分子，即 $\gamma=\frac{5}{3}$，则有 $t_f=59\mathrm{K}$，即 $t_f=-214$℃.

1.18 (1) 在等压下将 1000g 氮从 -20℃加温至 100℃需要多少热量?

(2) 氮的内能增加了多少?

(3) 对外做多少功?

(4) 如果是等容加温，则需多少热量? 已知定容比热容 $c_v=5\mathrm{cal/mol}\cdot$℃，$R=2\mathrm{cal/mol}\cdot$℃.

解 (1) 假定氮气为理想气体. 在此过程中需要吸收的热量为

$$Q = n(c_v + R)\Delta T = \frac{1000}{28}(5+2) \times 120 = 30 \times 10^3(\mathrm{cal})$$

(2) 内能的增加为

$$\Delta U = nc_v\Delta T = \frac{1000}{28} \times 5 \times 120 = 21 \times 10^3(\mathrm{cal})$$

(3) 对外所做的功为

$$W = Q - \Delta U = 8.6 \times 10^3 \mathrm{cal}$$

(4) 如果是等容加温，则需要吸收的热量为

$$Q = nc_v\Delta T = 21 \times 10^3 \mathrm{cal}$$

1.19 一摩尔单原子分子理想气体：(1) 在等温下，(2) 在等压下，从初始温度 T_0 及体积 V_0 膨胀到体积 $2V_0$. 对每种情况计算此膨胀过程中对外做的功及所吸收的热量.

解 (1) 等温情况，对外所做的功为

$$W = \int_A^B p\mathrm{d}V = RT_0\int_{V_0}^{2V_0}\frac{\mathrm{d}V}{V} = RT_0\ln 2$$

内能的变化为零，因此体系从外界吸收的热量为

$$Q = W = RT_0\ln 2$$

(2) 等压情况,对外所做的功为

$$W = \int_{V_0}^{2V_0} p\mathrm{d}V = pV_0 = RT_0$$

内能增加

$$\Delta U = c_v\Delta T = \frac{3}{2}R\Delta T = \frac{3}{2}p\Delta V = \frac{3}{2}pV_0 = \frac{3}{2}RT_0$$

因此从外界吸收的热量为

$$Q = \Delta U + W = \frac{5}{2}RT_0$$

或由

$$Q = c_p\Delta T = \frac{5}{2}R\Delta T = \frac{5}{2}p\Delta V = \frac{5}{2}pV_0 = \frac{5}{2}RT_0$$

得到.

1.20 一个为压缩空气而设计的压缩机用来压缩氦气时出现了过热现象,假定压缩机是近似绝热的,并且这两种气体的初始压强相同,试解释这种现象.

解 设气体从初始态(p_0,V_0)绝热压缩到终态(p,V),绝热过程方程为

$$T = T_0\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma-1}$$

式中$\gamma=\frac{c_p}{c_v}$,氦气的$\gamma_{He}=\frac{5}{3}$,空气的$\gamma_{Air}\approx\frac{7}{5}$. 由于$V_0>V$,$\gamma_{He}>\gamma_{Air}$,所以得

$$T_{He} > T_{Air}$$

即此压缩机用来压缩氦气时将出现过热现象.

1.21 在 1atm 下,10L 气体被等温压缩至 1L,然后再绝热膨胀至 10L.

(1) 对单原子分子气体,在 p-V 图上画出此过程;

(2) 对双原子分子作同样的图;

(3) 是外界对体系做功还是体系对外界做功?

(4) 对单原子及双原子分子气体此功值哪个大?

解 由题中条件知:$V_A=10\text{L}$,$V_B=1\text{L}$,$V_C=10\text{L}$,$p_A=1\text{atm}$,$A\to B$ 为等温过程,故有

$$pV = 常数$$

即 $p_AV_A=p_BV_B$,因而得

$$p_B = \frac{V_A}{V_B}p_A = 10\text{atm}(两条 AB 曲线相同)$$

$B\to C$ 为绝热过程,故有

$$pV^\gamma = 常数$$

即

$$p_BV_B^\gamma = p_CV_C^\gamma$$

因而得

$$p_C = \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^\gamma p_B = 10^{1-\gamma}\text{atm}$$

由于 $\gamma_{双}<\gamma_{单}$，因而双原子分子气体的 BC 曲线高于单原子分子气体的 BC 曲线.

这样：(1) 对单原子分子气体，

$$\gamma=\frac{5}{3},\quad p_C=10^{-\frac{2}{3}}=0.215(\text{atm})$$

(2) 对双原子分子气体，

$$\gamma=\frac{7}{5},\quad p_C=10^{-\frac{2}{5}}=0.398(\text{atm})$$

其过程图如图 1.3 所示.

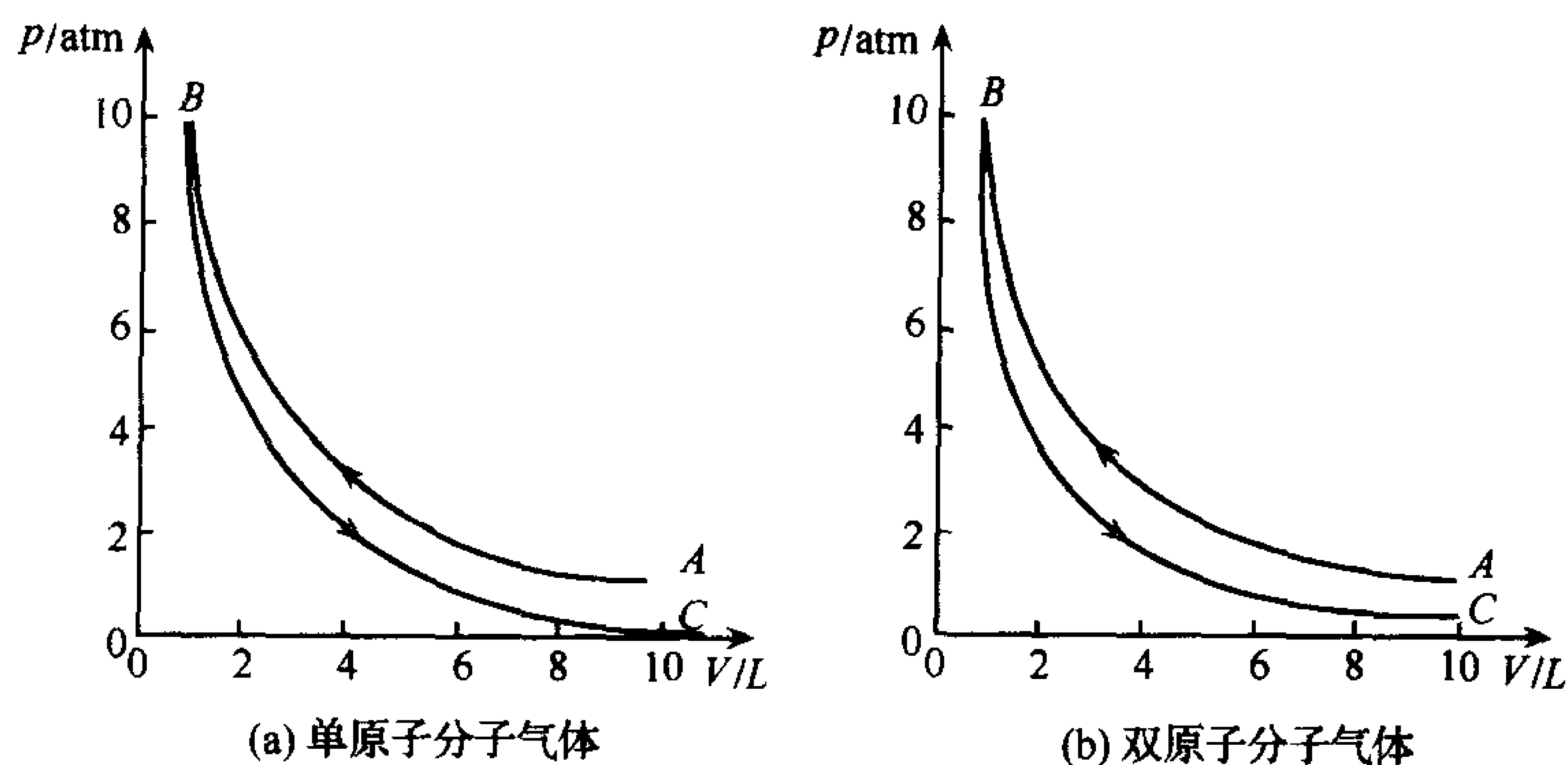


图 1.3

对于(3)和(4)，从图 1.3 可知，压缩过程的曲线 AB 比膨胀过程曲线 BC 高，所以是外界对体系做功，并且由 p_C(单原子)$<p_C$(双原子)知，外界对单原子气体做的功较大.

1.22　2mol 初始温度为 27℃，初始体积为 20L 的氦气，先等压膨胀到体积加倍，然后绝热膨胀回到初始温度.

(1) 在 p-V 平面上画出过程图；

(2) 在这一过程中系统总吸热多少？

(3) 系统内能总的改变等于多少？

(4) 氦气对外界做的总功是多少？其中绝热膨胀过程对外界做功是多少？

(5) 系统终态的体积是多少？

解　(1) 系统的初态 $V_1=20\text{L}$，$T_1=300\text{K}$，由状态方程得

$$p_1=\frac{n_1RT_1}{V_1}=\frac{2\times 0.082\times 300}{20}=2.46(\text{atm})$$

等压膨胀后到达态 2，则

$$V_2=2V_1=40\text{L},\quad T_2=2T_1=600\text{K},\quad p_2=2.46\text{atm}$$

终态为 3，则 2—3 为绝热过程，绝热指数 $\gamma=\frac{5}{3}$，

$$T_3=T_1=300\text{K}$$

$$V_3=V_2\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}=40\times 2^{1.5}=113(\text{L})$$

$$p_3 = \frac{nRT_3}{V_3} = 0.44\text{atm}$$

在 p-V 图上的过程图如图 1.4 所示.

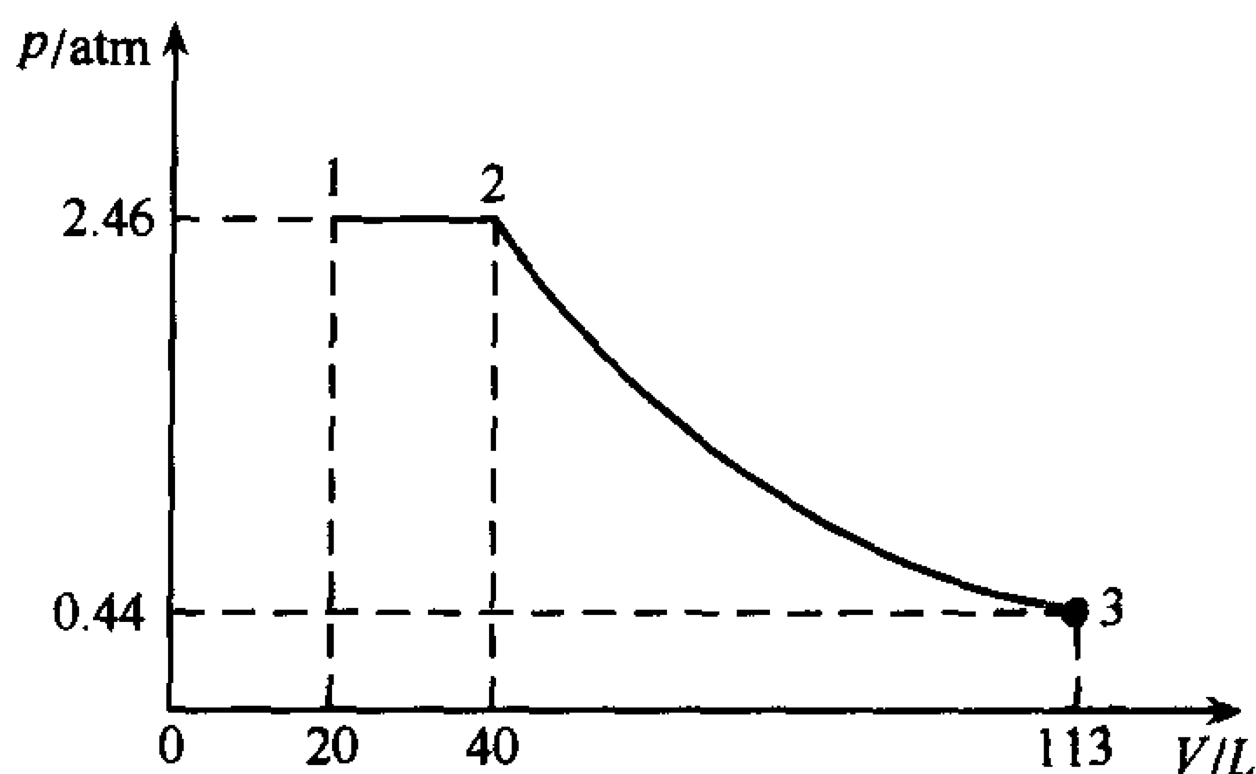


图 1.4

(2) 系统吸收的总热量

$$Q_{13} = Q_{12} + Q_{23} = Q_{12}$$
$$= nc_p(T_2 - T_1) = 1.25 \times 10^4\text{J}$$

式中已取 $c_p = \frac{5}{2}R, R = 8.31\text{J/mol}\cdot\text{K}$.

(3) 内能是态函数,对理想气体内能的总改变只取决于初态和末态的温度. 由于 $T_3 = T_1$,温度不变,所以 $\Delta U = 0$

(4) 气体膨胀,对外做功,分两段计算:1→2 为等压过程

$$W_{12} = p_1(V_2 - V_1) = 4.98 \times 10^3\text{J}$$

2→3 为绝热过程,$Q_{23} = 0$,所以气体对外做的功等于气体内能的减少,即

$$W_{23} = -\Delta U_{23} = -nc_v(T_3 - T_2) = 2 \times \frac{3}{2}R \times 300 = 7.48 \times 10^3\text{J}$$

气体对外所做的总功(等于系统在过程 1→3 中的总吸热)

$$W = W_{12} + W_{23} = 1.25 \times 10^4\text{J}$$

(5) 系统终态的体积为

$$V_3 = 113\text{L}$$

1.23　0.1mol 的氦气(其 $\gamma_1 = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}$)和 0.2mol 的氮气(其 $\gamma_2 = \frac{7}{5}$)看作为理想气体,使它们均匀混合成初始温度为 300K、占据 4L 体积的混合气体. 当气体被缓慢地绝热压缩时,系统的温度和压强均在变化. 试计算当体积减少 1%时,气体的温度和压强的大小.

解　用下标 1 和 2 分别表示 He 气和 N_2 气. 初始时 0.1mol 的 He 气和 0.2mol 的 N_2 气占据同一体积 $V_i = 4\text{L}$,所以初始时它们的分压强分别为

$$p_{1i} = \frac{n_1RT_i}{V_i}, \quad p_{2i} = \frac{n_2RT_i}{V_i}$$

将 $n_1 = 0.1\text{mol}, n_2 = 0.2\text{mol}$ 和 $T_i = 300\text{K}$ 代入,得

$$p_{1i} = 0.615\text{atm}$$
$$p_{2i} = 1.230\text{atm}$$

所以混合气体的初始压强

$$p_i = p_{1i} + p_{2i} = 1.845\text{atm}$$

经绝热压缩后,气体的体积减小 1%,$\frac{V_f}{V_i} = 0.99$,He 气和 N_2 气的分压强分别为

$$p_{1f} = p_{1i}\left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma_1}, \quad p_{2f} = p_{2i}\left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma_2}$$

代入数据,计算得

$$p_{1f} = 0.625\text{atm}$$

$$p_{2f} = 1.247\text{atm}$$

绝热压缩后混合气体的压强

$$p_f = p_{1f} + p_{2f} = 1.87\text{atm}$$

温度

$$T_f = \frac{p_f V_f}{(n_1 + n_2)R} = 301\text{K}$$

由于本题中气体体积变化很小，压强的变化也很小，由绝热过程方程 $pV^{\gamma}=C$ 可得

$$\Delta p = -\gamma p \frac{\Delta V}{V}$$

因而

$$p_{1f} = p_{1i} + \Delta p_1 = p_{1i}\left(1 - \gamma_1 \frac{\Delta V}{V}\right)$$

$$p_{2f} = p_{2i}\left(1 - \gamma_2 \frac{\Delta V}{V}\right)$$

把 $\frac{\Delta V}{V}=-0.01$ 及有关数值代入，得到与上面相同的结果.

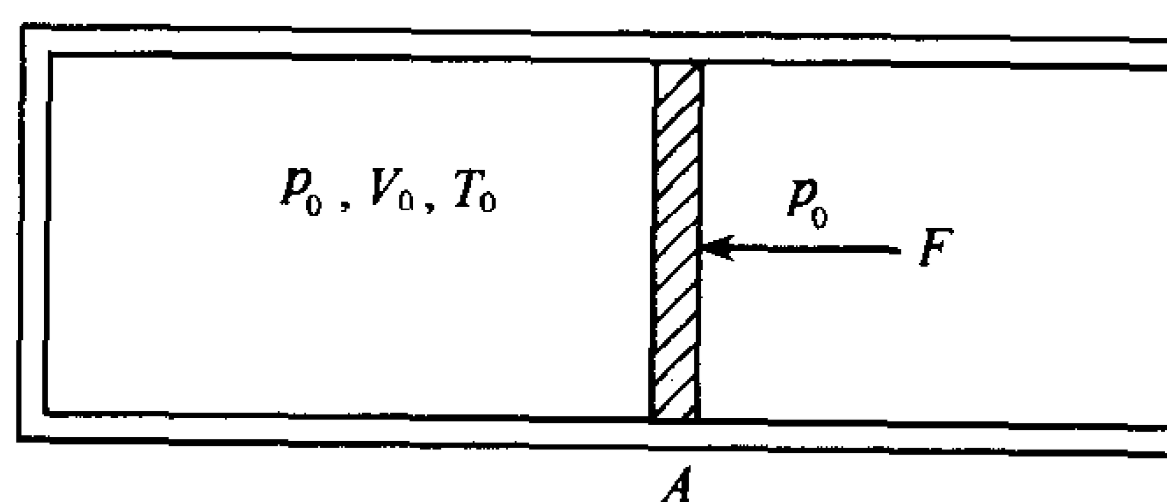


图 1.5

1.24　有一绝热的活塞式气缸，缸内储有双原子分子理想气体，活塞可以在气缸内无摩擦地移动. 初始时活塞处于平衡位置，气缸内气体体积 $V_0=10\text{L}$，温度 $T_0=27℃$，如图 1.5 所示. 已知大气压强 $p_0=10^5\text{Pa}$，活塞截面积 $A=4\text{cm}^2$. 现以恒力 $F=50\text{N}$ 向里推动活塞：

(1) 这个过程是不是准静态过程？能不能写出过程方程？

(2) 当活塞达到新的平衡位置时，求缸内气体的体积和温度；

(3) 求经这一过程后并达到平衡时，气体的内能和焓的增量.

解　(1) 由于活塞两边的压强差为有限值，所以这是一个非准静态过程，不能写出过程方程.

(2) 由理想气体状态方程可得气缸内气体的摩尔数 n 为

$$n = \frac{p_0 V_0}{R T_0}$$

在恒力 F 作用下，外界的压强 $p=p_0+\frac{F}{A}$ 保持不变. 达到平衡时活塞两边的压强均为 p. 设平衡时气体的体积为 V，则外界对气体做功为

$$W = p(V_0 - V) = \left(p_0 + \frac{F}{A}\right)(V_0 - V)$$

气体内能的增量为

$$\Delta U = n c_{\text{v}}(T - T_0)$$

式中 T 为平衡时气体的温度，对双原子分子气体定容摩尔比热容 $c_{\text{v}}=\frac{5}{2}R$. 由于气缸绝

热，所以 $\Delta U=W$，即

$$\left(p_0+\frac{F}{A}\right)(V_0-V)=\frac{5p_0V_0}{2T_0}(T-T_0)$$

由气体状态方程得

$$\left(p_0+\frac{F}{A}\right)V=p_0V_0\frac{T}{T_0}$$

由上两式联立解得缸内气体的温度和体积分别为

$$T=T_0\left(1+\frac{2}{7}\frac{F}{Ap_0}\right)=407\text{K}$$

$$V=\frac{nRT}{p}=V_0\frac{T}{T_0}\frac{1}{\left(1+\frac{F}{p_0A}\right)}=6.03\text{L}$$

(3) 经这一过程后，气体的内能和焓的增量分别为

$$\Delta U=nc_v(T-T_0)=\frac{5}{2}p_0V_0\left(\frac{T}{T_0}-1\right)=892\text{J}$$

$$\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)=\Delta U+pV-p_0V_0$$

$$=\Delta U+p_0V_0\left(\frac{T}{T_0}-1\right)=\frac{7}{5}\Delta U=1.25\times10^3\text{J}$$

1.25　在大气中有一个封闭的绝热箱，其容积为 V_0，开始时箱内有 ν_0 摩尔温度为 T_0，压强为 p_1 的空气，箱外空气的温度和压强分别为 T_0 和 p_0，且 $p_0>p_1$，设空气可视为理想气体，其摩尔定容比热容 c_v 为常数. 若在箱上有一个极小的小孔，箱外的空气将缓慢地流入箱内. 试证明，当箱内外压强相等时箱内空气的温度为 $T=\frac{(\nu_0+\gamma\nu')T_0}{\nu_0+\nu'}$，其中 ν' 为流入箱内的空气的摩尔数，$\gamma=\frac{c_p}{c_v}$ 为绝热指数，并导出 ν' 的表达式为 $\nu'=\left(\frac{p_0V_0}{RT_0}-\nu_0\right)\gamma$.

证　以末态箱内空气作为我们研究的系统，空气总的摩尔数为 $\nu_0+\nu'$. 在等压 p_0 下将有 ν' 摩尔空气流入箱内，外界对系统做功 W 为

$$W=p_0v$$

式中 v 为流入箱内的 ν'mol 空气在箱外时(初态)的体积. 由理想气体状态方程得

$$p_0v=\nu'RT_0$$

经这一绝热过程后，系统的内能的增量 ΔU 为

$$\Delta U=U_f-U_i=(\nu_0+\nu')c_vT-(\nu_0+\nu')c_vT_0=(\nu_0+\nu')c_v(T-T_0)$$

由热力学第一定律得 $\Delta U=W$，即

$$(\nu_0+\nu')c_v(T-T_0)=\nu'RT_0$$

由此解得末态箱内空气的温度 T 为

$$T=\frac{\nu'RT_0}{(\nu_0+\nu')c_v}+T_0=\frac{(\nu_0+\gamma\nu')T_0}{\nu_0+\nu'}$$

式中 $\gamma=\frac{c_v+R}{c_v}$ 为空气的比热容之比. 由末态箱内空气的状态方程

$$p_0V_0=(\nu_0+\nu')RT$$

把 T 代入，解得

$$\nu' = \frac{\frac{p_0 V_0}{RT_0} - \nu_0}{\gamma}$$

1.26 一定质量的理想气体，经一准静态过程从状态 A 到状态 B，在 p-V 图上表示如图 1.6 所示. 试用 p-V 图上的图形(即曲线所围的面积)来表示系统在该过程所做的功、内能的增量和吸收的热量.

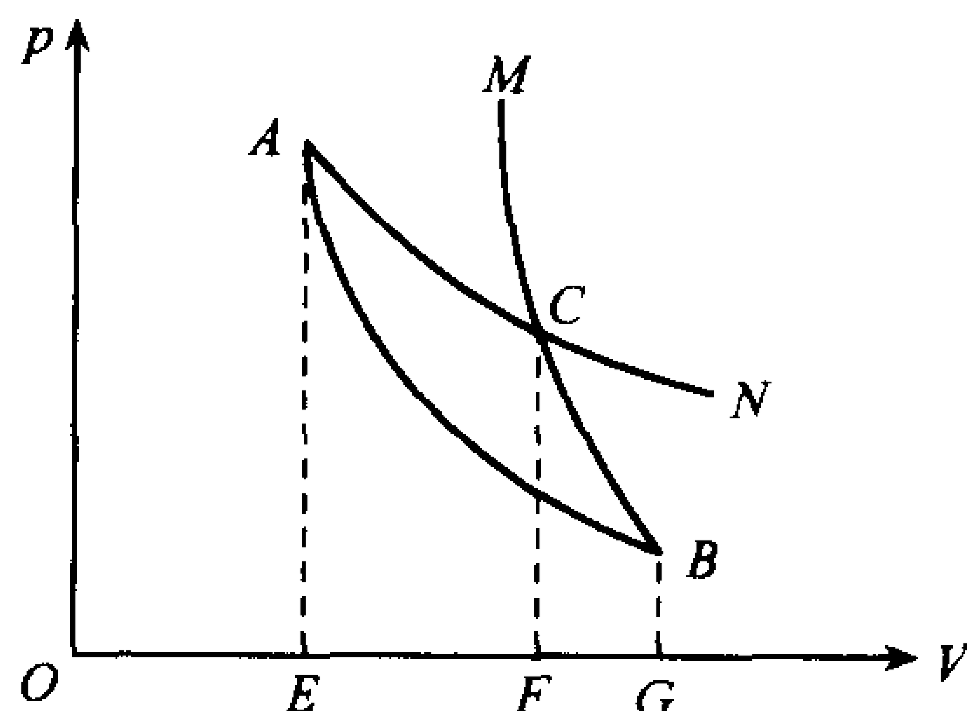


图 1.6

解 过 A 在图上做等温线 AN，过 B 作绝热线 BM，AN 和 BM 相交于 C，过 A,B,C 作 V 轴的垂线，分别交于 E,G,F.

在过程 AB 中系统对外做功

$$W_{AB} = \int_A^B p\mathrm{d}V = A_{ABGEA}$$

式中 A_{ABGEA}表示曲边梯形 $ABGE$ 的面积.

内能的增量

$$\Delta U_{AB} = \Delta U_{AC} + \Delta U_{CB} = \Delta U_{CB} = - W_{CB} = - A_{CBGFC}$$

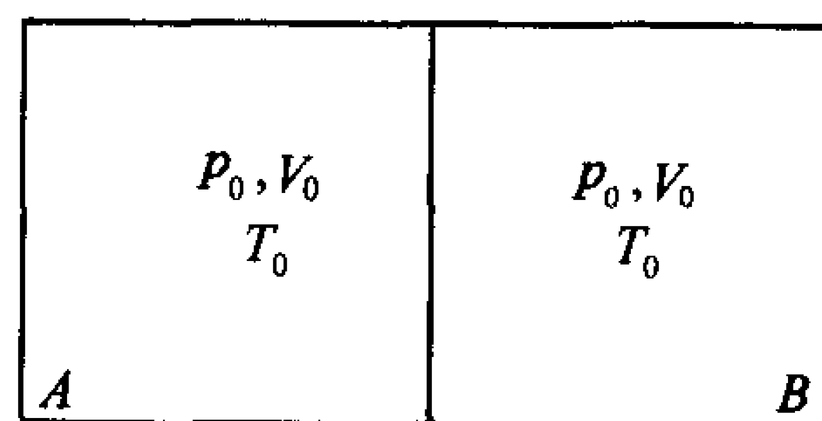
即系统内能的减少等于曲边梯形 $CBGF$ 的面积.

系统在 AB 过程中吸收的热量

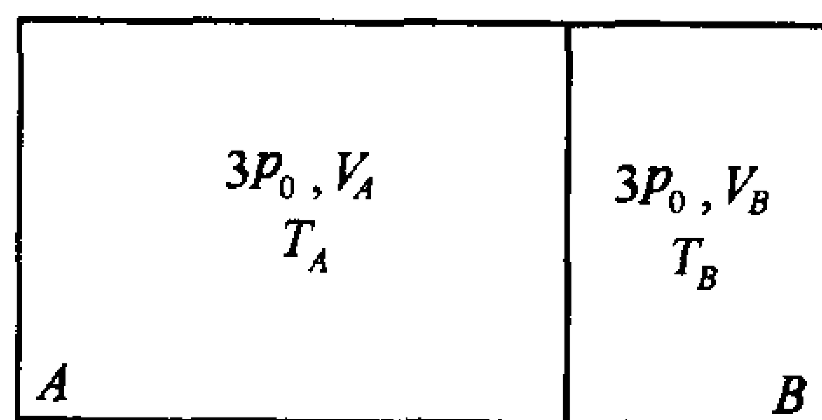
$$Q_{AB} = \Delta U_{AB} + W_{AB} = A_{ABGEA} - A_{CBGFC}$$

即系统吸收的热量 Q_{AB}等于曲边梯形 $ABGE$ 和 $CBGF$ 面积之差.

1.27 一绝热活塞将两端封闭的绝热气缸分成 A、B 两部分，A 和 B 装有等量的单原子理想气体，活塞可在气缸内无摩擦地自由滑动. 开始时 A、B 两边气体的体积均为 V_0，压强均为 p_0，温度均为 T_0，如图 1.7(a)所示. 现通过某种装置对 A 中气体缓慢加热，使活塞向右移动. 当 B 中气体的压强为 $3p_0$，且 A、B 气体均达到平衡时，停止加热. 设活塞移动的过程可视为准静态过程，试计算上述加热过程中传给 A 中气体的热量 Q.



(a) 初态



(b) 末态

图 1.7

解 先把整个气缸中的气体作为我们考虑的系统，由于外界不做功，故有

$$Q = \Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B$$

式中 ΔU、ΔU_A 和 ΔU_B 分别为系统、A 中气体和 B 中气体内能的增量.

对 A 加热，活塞向右移动，B 中气体经历一绝热压缩过程，直到 $p_B = 3p_0$. 末态的状态参量如图 1.7(b)所示. 设气体的绝热指数 $\gamma = \frac{5}{3}$，由绝热过程方程得 B 中气体的末态体积和温度分别为

$$V_B = V_0 \left(\frac{p_0}{p_B} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = 3^{-\frac{3}{5}} V_0$$

$$T_B = T_0\left(\frac{p_0}{p_B}\right)^{\frac{1}{\gamma}-1} = 3^{\frac{2}{5}}T_0$$

末态 A 中气体的体积为

$$V_A = 2V_0 - V_B = \left(2 - 3^{-\frac{3}{5}}\right)V_0$$

末态压强 $p_A = p_B = 3p_0$，其初末态的状态方程为

$$p_0V_0 = nRT_0$$

$$p_AV_A = nRT_A$$

由此得$\frac{T_A}{T_0} = \frac{p_AV_A}{p_0V_0} = 3\left(2-3^{-\frac{3}{5}}\right) = 6-3^{\frac{2}{5}}$. A 中气体内能的增量

$$\Delta U_A = \frac{3}{2}nR(T_A - T_0) = \frac{3}{2}p_0V_0\left(\frac{T_A}{T_0} - 1\right) = \frac{3}{2}p_0V_0\left(5 - 3^{\frac{2}{5}}\right)$$

而 B 中气体内能的增量

$$\Delta U_B = \frac{3}{2}nR(T_B - T_0) = \frac{3}{2}p_0V_0\left(\frac{T_B}{T_0} - 1\right) = \frac{3}{2}p_0V_0\left(3^{\frac{2}{5}} - 1\right)$$

由此得到在加热过程中 A 中气体吸收的热量

$$Q = \Delta U_A + \Delta U_B = 6p_0V_0$$

1.28　某种磁性材料的总磁矩 M 和磁场强度 H 的关系为$\frac{M}{V} = \chi_m H$，其中 V 为材料的体积，χ_m 为磁化率. 在弱磁场中，在某一温度区间内 $\chi_m = \frac{C}{T}$，C 为常数. 今欲通过如下两个过程使 M 增加至 $2M$：

(1) 等温准静态地使 H 增加至 $2H$；

(2) H 恒定，使温度由 T 变为$\frac{1}{2}T$.

在以上两个过程中均保持体积 V 不变，试在 H-M 图上画出过程曲线，并求出外界所做的功.

解　当体积 V 不变时，选 T 和 H 作为自变量，磁性材料的状态方程为

$$M = CV\frac{H}{T}$$

外界对系统所做的元功 $\mathrm{d}W$ 为

$$\mathrm{d}W = \mu_0 H\mathrm{d}M$$

式中 $\mathrm{d}M$ 为

$$\mathrm{d}M = -CV\frac{H}{T^2}\mathrm{d}T + \frac{CV}{T}\mathrm{d}H$$

(1) 对等温过程 $\mathrm{d}M = \frac{CV}{T}\mathrm{d}H$，

$$\mathrm{d}W = \mu_0\frac{CV}{T}H\mathrm{d}H$$

完成积分，得外界所做的功

$$W = \mu_0\frac{CV}{T}\int_H^{2H}H\mathrm{d}H = \frac{3}{2}\mu_0\frac{CV}{T}H^2 = \frac{3}{2}\mu_0 HM$$

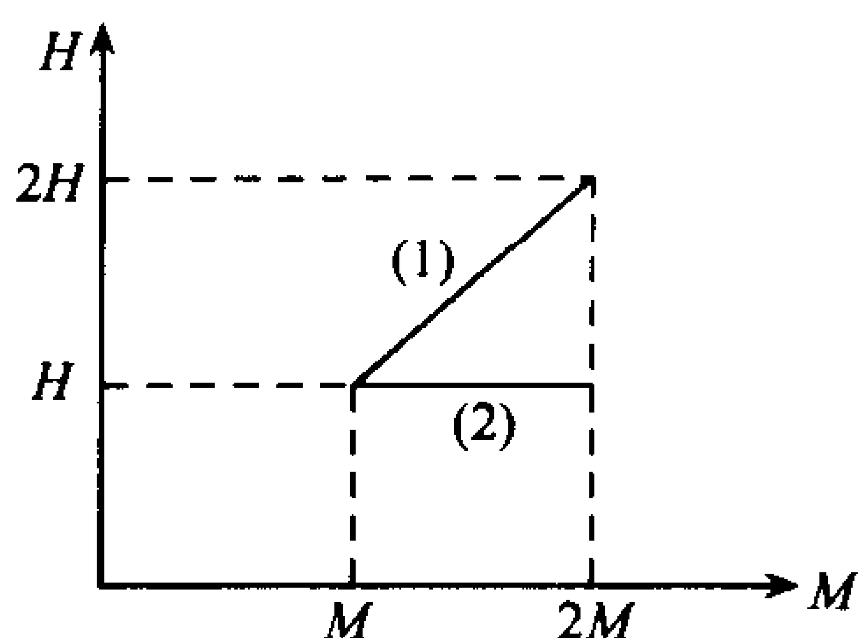


图 1.8

(2) 对恒磁场过程，

$$\mathrm{d}M = -\frac{VCH}{T^2}\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}W = -\mu_0 CVH^2\frac{\mathrm{d}T}{T^2}$$

完成积分，得外界所做的功

$$W = -\mu_0 CVH^2\int_T^{\frac{T}{2}}\frac{\mathrm{d}T}{T^2} = \mu_0 CVH^2\frac{1}{T} = \mu_0 HM$$

在 H-M 图上两个过程的过程曲线如图 1.8 所示. 图中(1)为等温过程，(2)为等磁场过程.

1.29 物理实验中所用的一大型螺线管是由一中空的矩形导线绕成的(图 1.9). 导线的截面为 4cm×2cm，其中中空的流水冷却孔为 2cm×1cm. 设此导线被绕了一层共 100 匝，绕成的螺线管共长 4m，直径为 3m(忽略了绝缘层的厚度). 在此螺线管的两端用两个钢质的圆盘相接，并把此二钢盘用一钢质的圆筒相连，这样可以消除边缘效应使磁场线沿钢筒闭合. 导线是铝制的，预期得到 0.25T 的磁场.

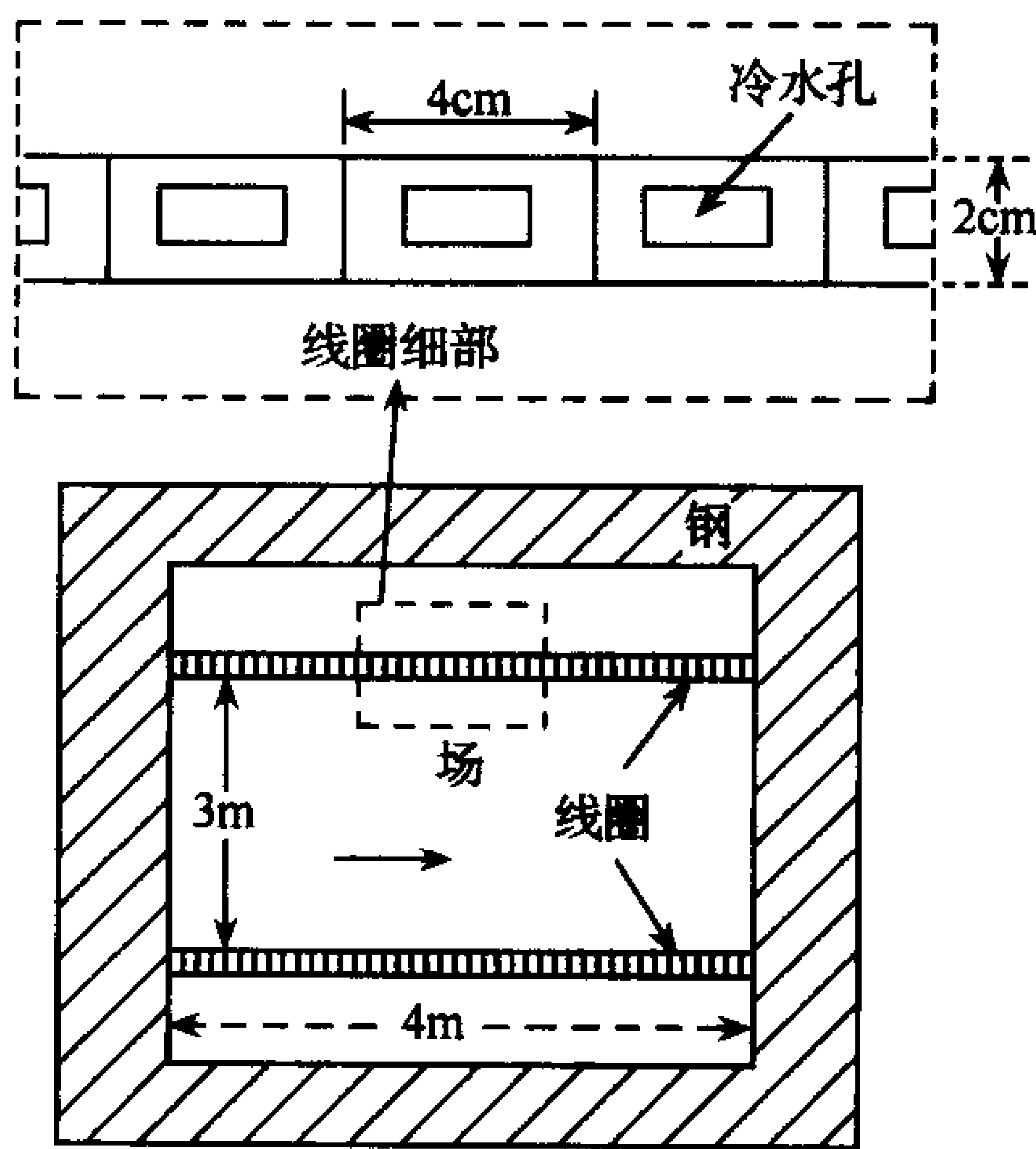


图 1.9

(1) 为产生要求的磁场需要有多少千瓦的电功率，电压必须有多高？

(2) 为了保持水温增高 40℃，冷却水的流量应为多大？假设焦耳热完全由水带走；

(3) 磁场作用在线圈上的压力是多大？

(4) 忽略电源的电感与电阻，计算把上述螺线管接上电源后，电流从 0 增加到设计值的 99%需要多少时间.

铝的电阻率为 $3\times10^{-8}\Omega\mathrm{m}$. 假设钢处于远离饱和磁化点状态.

解 (1) 磁场

$$B = \frac{\mu_0 NI}{L}$$

其中，N 为圈数，L 为螺线管长度，所以电流

$$I = \frac{BL}{\mu_0 N} = \frac{0.25\times4}{4\pi\times10^{-7}\times100} = 7960(\mathrm{A})$$

线圈总电阻 $R=\frac{\rho l}{A}$，l 为导线长度. 故电阻、电压和功率分别为

$$R = \frac{(3\times10^{-8})\cdot(100\times2\pi\times1.5)}{(4\times2-2\times1)\times10^{-4}} = 0.0471(\Omega)$$

$$V = RI = 375\mathrm{V}$$

$$P = VI = 2.99\times10^3\mathrm{kW}$$

(2) 冷却水之流量为 W，则 $\rho Wc \cdot \Delta T = P$，其中，$\rho$ 为密度，c 为比热容，ΔT 为水温的增高值，故

$$W = \frac{P}{\rho c \Delta T} = \frac{2.99 \times 10^3 \times 10^3}{1 \times 4190 \times 40} = 17.8(\text{L/s})$$

(3) 磁压力

$$p = \frac{B^2}{2\mu_0} = \frac{(0.25)^2}{2(4\pi \times 10^{-7})} = 2.49 \times 10^4 (\text{N/m}^2)$$

(4) 此线路的时间常数

$$\tau = \frac{L}{R}, \quad 而 L = \frac{N\Phi}{I}$$

式中，L 为电感，R 为电阻，N 为匝数，I 为电流，Φ 为磁通量. 故有

$$L = \frac{100 \times 0.25\pi(1.5)^2}{7960} = 0.0222(\text{H})$$

$$\tau = \frac{0.0222}{0.0471} = 0.471(\text{s})$$

暂态过程中，电流的变化

$$I(t) = I_{\max}\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$$

而 $\frac{I(t)}{I_{\max}} = 99\%$，故

$$t = \tau \ln 100 = 4.6\tau \approx 2.17\text{s}$$

1.30 一空气泡自深为 H 的海底浮出海面，海水的温度与深度 h 的关系为 $T = T_0 - \frac{a}{H}h$. 已知在海面上气泡体积为 V_0，压强为 p_0，海水的密度为 ρ，求气泡上浮过程中对外做的功及吸收的热量.

解 设气泡的质量为 m，视气泡中气体为理想气体，气泡上升为准静态过程，气泡内气体的压强和温度随深度 h 的变化由下列方程给出：

$$p = p_0 + \rho g h$$

$$T = T_0 - \frac{a}{H}h$$

取微分得

$$\mathrm{d}p = \rho g \mathrm{d}h$$

$$\mathrm{d}T = -\frac{a}{H}\mathrm{d}h$$

气泡在海水中和在海平面上的状态方程分别为

$$pV = \frac{m}{\mu}RT$$

$$p_0 V_0 = \frac{m}{\mu}RT_0$$

由状态方程求微分得

$$p\mathrm{d}V = \frac{m}{\mu}R\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p = \frac{p_0 V_0}{T_0}\left(\mathrm{d}T - \frac{T}{p}\mathrm{d}p\right) = -\frac{p_0 V_0}{T_0} \frac{\frac{a}{H}p_0 + \rho g T_0}{p_0 + \rho g h}\mathrm{d}h$$

对上式从 $h=H$ 积分到 $h=0$，得到气泡从海底升到海平面对外所做的功

$$W=\int p\mathrm{d}V=-\frac{p_0V_0}{T_0}\int_H^0\frac{\frac{a}{H}p_0+\rho gT_0}{p_0+\rho gh}\mathrm{d}h=\frac{p_0V_0}{T_0}\left(\frac{ap_0}{\rho gH}+T_0\right)\ln\frac{p_0+\rho gH}{p_0}$$

气泡内能的增加为

$$\Delta U=\frac{m}{\mu}c_v(T_0-T(H))$$

取空气的 $c_v=\frac{5}{2}R$，$\frac{m}{\mu}R=\frac{p_0V_0}{T_0}$ 及 $T(H)=T_0-a$，代入得

$$\Delta U=\frac{5}{2}\frac{p_0V_0}{T_0}a$$

气泡从海底升到海平面吸收的热量

$$Q=\Delta U+W=\frac{p_0V_0}{T_0}\left\{\frac{5}{2}a+\left(\frac{a_0p_0}{\rho gH}+T_0\right)\ln\frac{p_0+\rho gH}{p_0}\right\}$$

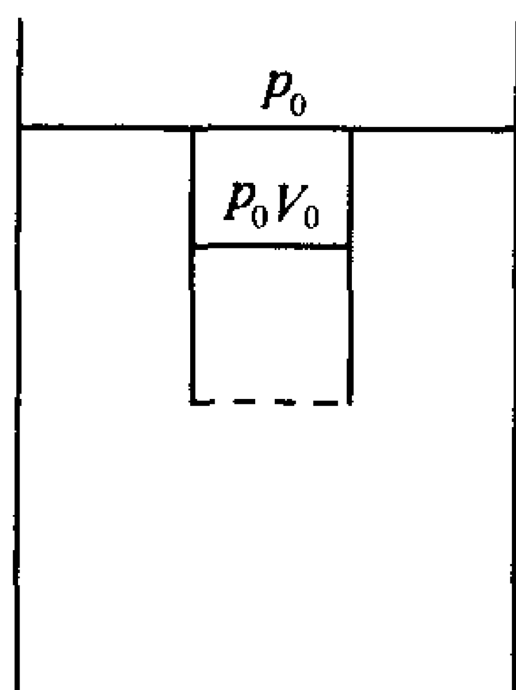


图 1.10

1.31　一端封闭的薄壁圆柱形浮沉子，开口端向下插入密度为 ρ 的液体中，被水封住的少量气体在外压强为 p_0 时正好悬浮在液体中，且封闭端恰好与液面相平，如图 1.10 所示. 现突然将外压强增加到 $2p_0$，试证明浮沉子下沉至深度为 h 时的速度 v 为

$$v^2=2gh-\frac{2p_0}{\rho}\ln\left(1+\frac{\rho gh}{2p_0}\right)$$

设空气为理想气体，空气密度与液体密度相比可以忽略，并且忽略任何黏性阻力.

解　对于浮沉子内封闭的气体而言，如果忽略初始时浮沉子内外液面差所产生的液体静压强，则初始时气体的压强为 p_0，体积为 V_0. 当外压强增加到 $2p_0$，浮沉子下沉至深度 x 处时，气体的压强为 $2p_0+x\rho g$，体积为 V_x。设液体的温度不变，则气体的温度也不变，气体经历了等温过程，由玻意耳定律得

$$V_x=\frac{p_0V_0}{2p_0+x\rho g}$$

下面计算浮沉子所受的力. 初始时浮沉子处于平衡态，它所受的浮力 f_0 等于气体所排开的液体的重量，$f_0=V_0\rho g$，平衡时浮力等于重力，所以浮沉子的重力 $f_p=f_0=V_0\rho g$，其中 $V_0\rho=m$，m 为浮沉子的质量.

当浮沉子下沉至深度 x 处时，它所受到的浮力 f_x 为

$$f_x=V_x\rho g=\frac{p_0V_0\rho g}{2p_0+\rho gx}$$

作用在浮沉子上的合力等于它的重力和浮力之差，即

$$F(x)=f_p-f_x=V_0\rho g-\frac{p_0V_0\rho g}{2p_0+\rho gx}$$

浮沉子在下沉过程中所受的合力 $F(x)$ 是一个随下沉深度 x 而变的力. 根据功能原理，力 F 所做的功等于浮沉子动能的增加，当浮沉子下沉至深度 h 时，它的速度 v 和 h 的关系由

$$\frac{1}{2}V_0\rho v^2=\int_0^h F(x)\mathrm{d}x=\int_0^h\left(V_0\rho g-\frac{p_0V_0\rho g}{2p_0+\rho gx}\right)\mathrm{d}x$$

确定,完成积分,并整理得

$$v^2 = 2gh - \frac{2p_0}{\rho}\ln\left(1 + \frac{\rho gh}{2p_0}\right)$$

1.32　可以自由膨胀的氢气球,将保持气球内外压强相等.随着气球不断升高,球外大气压强不断减小.若忽略大气的温度和摩尔质量随高度的变化,试问:

(1) 气球在上升过程中所受的浮力是否变化?

(2) 若在标准状态下给氢气球充气后,体积 $V_0=566\text{m}^3$(球壳的体积可以忽略),球壳质量 $m=12.5\text{kg}$,在 0℃的等温大气中,这个气球还可悬挂多重物体而不坠下?

解　(1) 设地面上大气压强为 p_0,密度为 ρ_0,气球的体积为 V_0;在高度为 h 处的大气压强为 p,密度为 ρ,气球的体积为 V.由于大气温度不随高度变化,所以由玻意耳定律得

$$p_0V_0 = pV$$

由理想气体状态方程得

$$p_0 = \frac{\rho_0RT_0}{\mu} \quad 和 \quad p = \frac{\rho RT_0}{\mu} \tag{1}$$

代入上式,得

$$\rho_0V_0 = \rho V$$

气球在大气中所受的浮力等于它所排开的大气的重量,所以气球在高度为 h 时所受的浮力 F_h 为

$$F_h = \rho Vg = \rho_0V_0g = F_0 \tag{2}$$

F_0 为气球在地面上所受的浮力.由此可见,体积可以自由膨胀的氢气球,在等温和等摩尔质量的大气中所受的浮力 F 恒定,不随气球所处的高度变化.

讨论　上述结论对于大气温度随高度变化,但大气的摩尔质量 μ 不随高度变化,且气球内外气体的压强和温度均相等的情形也适用.气球在高度为 h 的大气中所受的浮力 F_h 为

$$F_h = \rho Vg$$

由理想气体的状态方程可得大气的密度为

$$\rho = \frac{p\mu}{RT}$$

且

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}$$

所以

$$F_h = \rho Vg = \frac{pV\mu g}{RT} = \frac{p_0V_0\mu g}{RT_0} = \rho_0V_0g = F_0$$

也即气球所受的浮力 F 不随气球所处的高度变化.

(2) 设气球内氢气的重量为 m_0g,球壳重量为 G_0,则气球可悬挂的重量 Mg 为

$$Mg = F - m_0g - G_0$$

式中 F 为气球的浮力:

$$F=\frac{p_0V_0}{RT_0}\mu g$$

又

$$m_0=\frac{p_0V_0}{RT_0}\mu_H$$

式中 μ_H 为氢气的摩尔质量，把 F、m_0 及 $G_0=mg$ 代入，得

$$M=\frac{p_0V_0}{RT_0}(\mu-\mu_H)-m$$

取 $\mu=28.9\times10^{-3}$kg，$\mu_H=2.0\times10^{-3}$kg，并把题中的数据代入得

$$M=667\text{kg}$$

即这个气球还可悬挂 667kg 的重物而不坠下.

1.33 一热气球的体积 $V=1.2\text{m}^3$，不可膨胀，气球外壳的质量 $m=0.2$kg，其体积可以忽略不计. 当大气压强 $p_0=1.0$atm，气温 $t_1=20$℃时，气球恰好悬浮在地面上的大气中：

(1) 求气球内热空气的温度 t_2 为多大？设大气的摩尔分子量 $\mu=29$g/mol；

(2) 先把气球系牢在地面上，将其内部空气加热到 $t_3=110$℃，并保持恒定，然后释放气球. 若不考虑空气阻力，求气球的初始加速度 a；

(3) 若气球密封、绝热，保持温度 $t_3=110$℃，在地面大气压强 $p_0=1.0$atm，温度 $t_1=20$℃的等温大气中，气球可达到的稳定高度 h 是多少？

(4) 在高度 h 处，使气球垂直升高 3.0m，然后静止释放，求气球高度随时间变化的规律.

解 (1) 气球悬浮在大气中应满足两个条件：一是气球内外的压强相等；二是气球的浮力与重力相等. 设温度为 t_1 和 t_2 时空气密度分别为 ρ_1 和 ρ_2，对于理想气体，p、ρ 和 T 之间的关系由状态方程

$$p=\frac{\rho RT}{\mu}$$

给出. 当气球悬浮在大气中时，气球内外空气的压强相等，由此得条件一：

$$\rho_1T_1=\rho_2T_2 \tag{1}$$

气球的浮力与重力相等得条件二：

$$\rho_1Vg=mg+\rho_2Vg \tag{2}$$

其中 ρ_1 为 $T_1=293$K 和 $p_0=1.0$atm 下地面上大气的密度，其值为

$$\rho_1=\frac{p_0\mu}{RT_1}=1.21\text{kg/m}^3$$

由式(1)、(2)解得

$$T_2=\frac{\rho_1}{\rho_2}T_1=\frac{\rho_1}{\rho_1-\frac{m}{V}}T_1=340\text{K}$$

所以

$$t_2=T_2-273=67(℃)$$

(2) 当气球内部的空气加热到 $t_3=110℃$时，气球内空气密度将减小，气球的浮力大于重力，气球将加速上升，其初始加速度 a 可由气球内外压强相等条件和牛顿运动方程给出：

$$\rho_1 T_1 = \rho_3 T_3 \tag{3}$$

$$\rho_1 V g - (m + \rho_3 V)g = (m + \rho_3 V)a \tag{4}$$

式中 ρ_3 为温度为 t_3 时气球内空气的密度. 由式(3)、(4)解得初始加速度

$$a = \frac{\rho_1(T_3 - T_1)V - mT_3}{mT_3 + \rho_1 T_1 V} g = 1.04\text{m/s}^2$$

(3) 在等温大气模型中，大气密度 ρ 随高度 z 的变化由下式给出：

$$\rho(z) = \rho_1 \exp\left(-\frac{\mu g z}{RT_1}\right) \tag{5}$$

当气球上升到达稳定高度 h 时，大气密度为 $\rho(h)$，此时 $a=0$，气球的浮力与重力再次达到平衡，

$$\rho(h)Vg = (m + \rho_3 V)g \tag{6}$$

由式(3)、(5)和(6)可解得

$$h = -\frac{RT_1}{\mu g}\ln\frac{\rho(h)}{\rho_1} = -\frac{RT_1}{\mu g}\ln\left(\frac{T_1}{T_3} + \frac{m}{\rho_1 V}\right) = 870\text{m}$$

(4) 在稳定高度 h 处，若气球再垂直升高 ξ 米，由于大气密度的减小，气球的浮力也减小，气球将受到一个与位移相反的恢复力. 气球的运动方程为

$$\rho(h+\xi)Vg - (m + \rho_3 V)g = (m + \rho_3 V)\ddot{\xi} \tag{7}$$

由于 $h \gg \xi$，$\rho(h+\xi)$可在 $z=h$ 处做泰勒展开，保留到 ξ 的一次项，

$$\rho(h+\xi) \approx \rho(h) - \frac{\rho_1 \mu g}{RT_1}\exp\left(-\frac{\mu g h}{RT_1}\right)\cdot \xi$$

把上式代入式(7)，并考虑到式(6)，得

$$\ddot{\xi} = -\frac{\mu g^2}{RT_1}\xi \tag{8}$$

这是关于 ξ 的简谐振动方程，其解为

$$\xi(t) = A\cos(\omega t + \varphi_0)$$

其中圆频率

$$\omega = \sqrt{\frac{\mu}{RT_1}}g = 0.0338\text{s}^{-1}$$

振幅 A 和初位相 φ_0 由初始条件

$$\xi(t=0) = 3\text{m}, \quad \dot{\xi}(t=0) = 0$$

确定. 由上面两个条件求得 $A=3\text{m}$，$\varphi_0=0$，气球在 h 处做简谐振动的方程为

$$\xi(t) = 3\cos\omega t(\text{m})$$

或

$$z(t) = h + \xi(t) = 870 + 3\cos\omega t(\text{m})$$

1.34 如图 1.11 所示，在一个高为 H 的封闭气缸内有一个质量和厚度均可忽略不

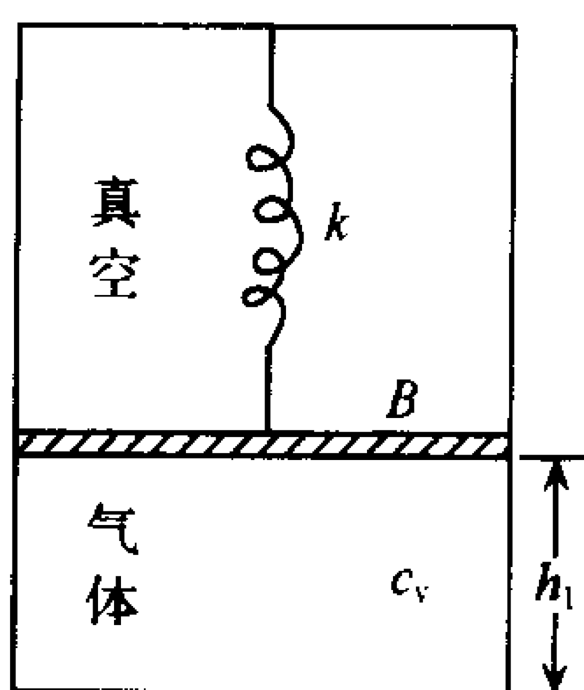


图 1.11

计的活塞 B，它把气缸分成上下两部分. 气缸的顶部挂有一倔强系数为 k 的弹簧，弹簧的下端和活塞 B 相连，弹簧的自然长度等于气缸的高度，活塞可以在气缸内无摩擦地滑动，气缸和活塞的热容量以及散热均可忽略不计. 开始时活塞的下部有一定量的摩尔定容比热容为 c_v 的理想气体，活塞的高度为 h_1，活塞上部的气缸被抽成真空. 问当气体吸收热量 Q 后，活塞所处的高度 h_2 为多大？

解　设活塞下部气体的摩尔数为 ν，初始时气体的压强、体积和温度分别为 p_1, V_1 和 T_1，由理想气体的状态方程和力平衡条件得

$$p_1V_1 = \nu RT_1$$

$$p_1S = kh_1$$

$$V_1 = h_1S$$

其中 S 为活塞 B 的截面积. 由上述三式可解得

$$kh_1^2 = \nu RT_1$$

当气体吸收热量 Q 后，气体的温度和压强分别上升到 T_2 和 p_2，活塞上升到高度 h_2 的位置，通过类似的计算，得

$$kh_2^2 = \nu RT_2$$

气体对活塞弹簧系统所做的功 A 等于弹簧弹性势能的增加，即

$$A = \frac{1}{2}k(h_2^2 - h_1^2)$$

气体内能的增量

$$\Delta U = \nu c_v(T_2 - T_1) = \frac{c_v}{R}k(h_2^2 - h_1^2)$$

由热力学第一定律得

$$Q = \Delta U + A = \frac{c_v}{R}k(h_2^2 - h_1^2) + \frac{1}{2}k(h_2^2 - h_1^2)$$

由此解得气体吸收热量 Q 后，活塞的高度

$$h_2 = \sqrt{h_1^2 + \frac{2RQ}{k(R + 2c_v)}}$$

如果气体的摩尔数 ν 给定，则可求得气体温度的增量 ΔT 为

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{k(h_2^2 - h_1^2)}{\nu R} = \frac{2Q}{\nu(2c_v + R)}$$

1.35　如图 1.12(a)所示，一个装有活门 K 的真空容器置于压强为 p_0. 温度为 T_0 的大气中. 扭开活门后，气体迅速冲入容器，当冲入容器内的气体达到大气压强 p_0 时，立即关闭活门，设冲入容器内的气体在大气中的体积为 V_0.

(1) 求冲入容器内气体的内能 U 和它在大气中的内能 U_0 之差；

(2) 若气体是摩尔定容比热容为 c_v(为常数)的理想气体，求冲入容器内气体的温度

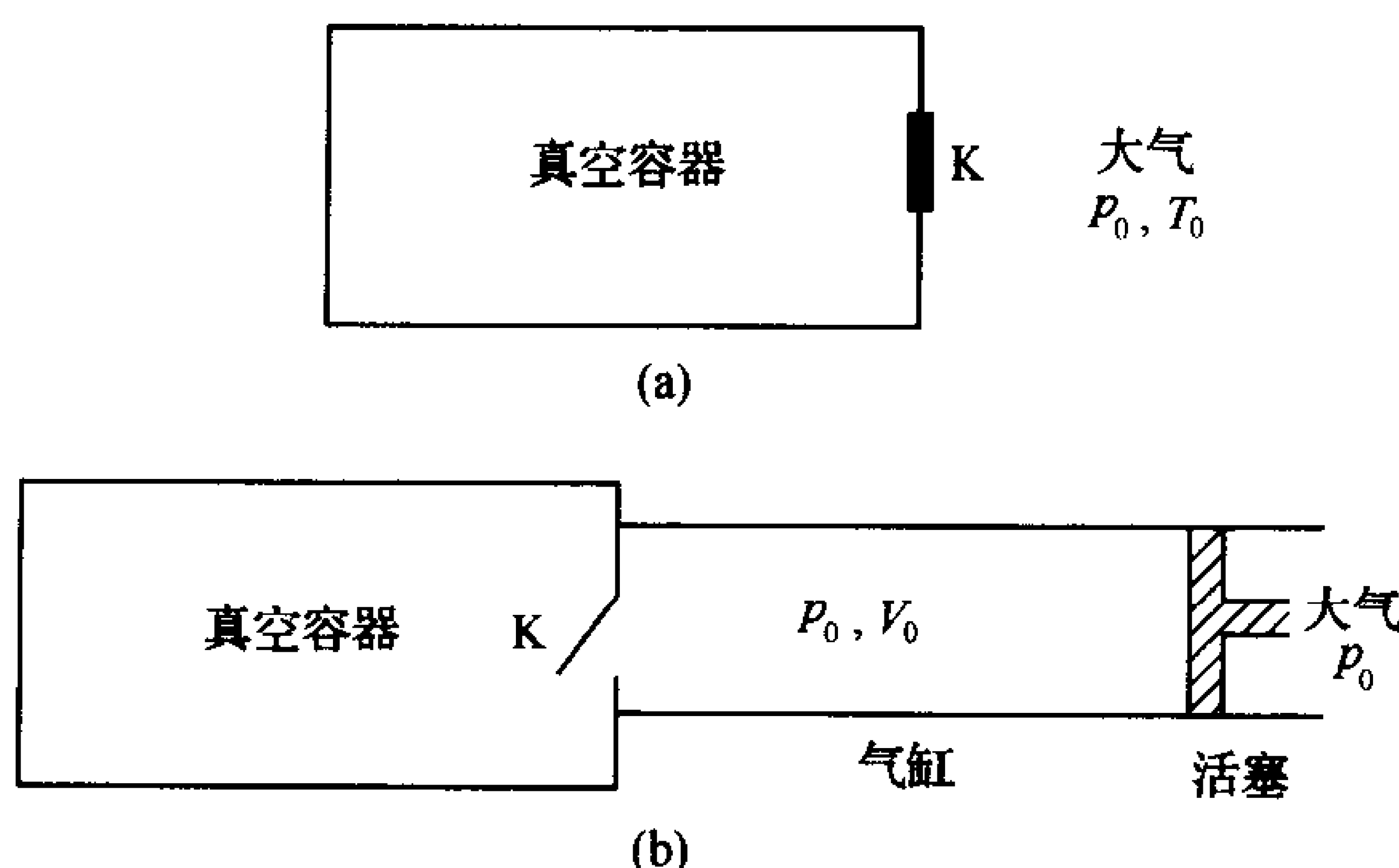


图 1.12

T 和体积 V.

解　由于大气冲入真空容器是个快过程，冲入容器内的气体来不及与外面的大气交换热量，因此这是一个非准静态绝热过程. 但本题中大气压强 p_0 保持不变，我们仍可计算大气对容器内气体所做的功. 为此，设想用一个装有无摩擦活塞的绝热气缸与真空容器相连，气缸内充有压强为 p_0、体积为 V_0 和温度为 T_0 的大气. 原来在气缸中，末态在真空容器中的大气就是我们所考虑的系统，见图 1.12(b). 打开活门 K 的同时，迅速推动活塞，使气缸内大气的压强保持为 p_0，直至活塞碰到容器壁为止.

(1) 在这一绝热过程中，外界大气对系统所做的功 A 为

$$A = p_0 V_0$$

由热力学第一定律得 $\Delta U = A$，即

$$\Delta U = U - U_0 = p_0 V_0$$

(2) 设冲入容器中的大气为 ν 摩尔，则由理想气体的状态方程和内能公式有

$$p_0 V_0 = \nu R T_0$$

$$U - U_0 = \nu c_v (T - T_0)$$

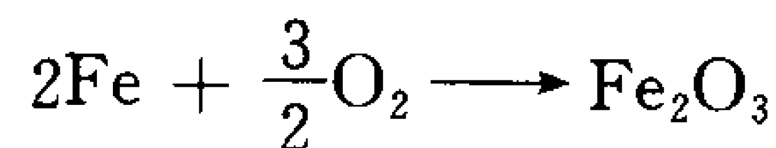
两式相等，解得

$$T = \frac{c_v + R}{c_v} T_0 = \nu T_0$$

式中 $\nu = \frac{c_p}{c_v}$ 为气体的绝热指数. 由于气体初末态的压强相等，故有

$$V = \frac{T}{T_0} V_0 = \nu V_0$$

1.36　在储有纯氧的气缸中装有钢棉，气缸内有无摩擦的活塞，它使氧气压强恒定在 1atm. 钢棉中的铁和氧发生缓慢的化学反应，生成 Fe_2O_3，为使过程维持在 25℃的恒温条件下进行，2mol 的铁反应后要放出 831J 热量，其化学反应方程式为



$$2Fe + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow Fe_2O_3$$

试计算该过程中系统对外做的功 W 和内能的变化 ΔU.

解　化学反应在恒压和恒温条件下进行，为使反应维持，需不断供给氧气. 2mol 的

Fe 与 1.5mol 的 O_2 发生化学反应，所以氧气减少了 1.5mol. 氧气的状态方程为 $pV=nRT$，故有 $p\Delta V=(\Delta n)RT$. 钢棉的体积可以忽略不计，所以系统对外做功

$$W = p\Delta V = (\Delta n)RT$$

$\Delta n=-1.5\text{mol}$，代入得

$$W = -3.71 \times 10^3\text{J}$$

负号表示外界对氧气和钢棉系统做功，以维持氧气压强不变.

由热力学第一定律得系统内能的变化

$$\Delta U = Q - W = -831 + 3.71 \times 10^3 = 2.88 \times 10^3(\text{J})$$

即外界对系统做功，系统在等温等压下进行氧化反应，并向外放热，系统的内能增加.

1.37 克列门和德索姆测定绝热指数 $\gamma=\frac{c_p}{c_v}$ 的实验是：(1) 先将容器中的气体压缩，使气体压强 p_1 略高于大气的压强 p_0，见图 1.13(a)；(2) 然后迅速开启活门 A，又立即关闭它，在此过程中容器中的气体准静态绝热膨胀降压到 p_0，见图 1.13(b)；(3) 经过一段时间后，容器中的气体温度又恢复到与大气的温度相同，此时气体的压强升高到 p_2，见图 1.13(c). 试导出用 p_0、p_1 和 p_2 表示的 γ 的公式.

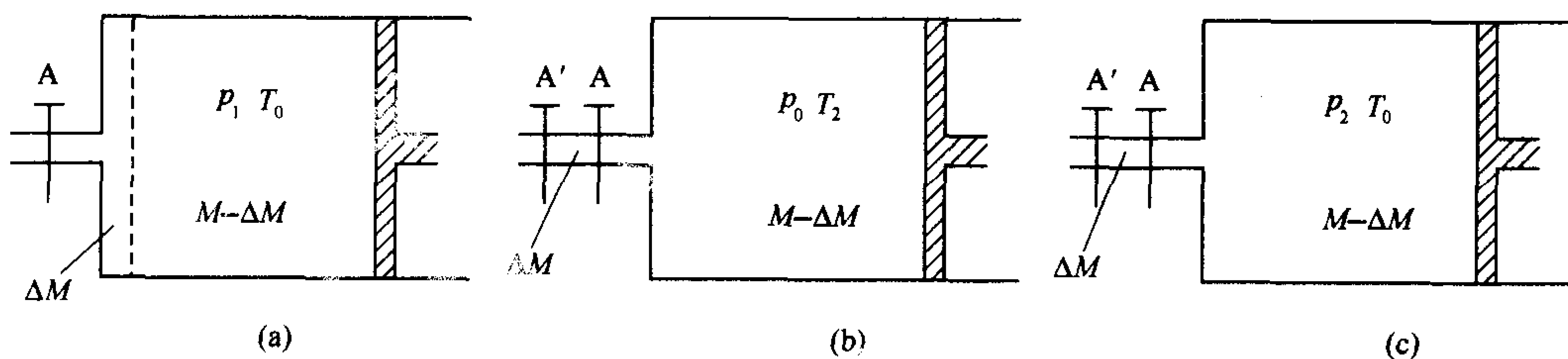


图 1.13

解 如果取整个容器内气体作为系统的话，则在过程(1)→(3)中，系统的质量在变化，不便求解，为此我们选取如下两种系统求解.

解法一：若设初态容器中气体的质量为 M，活门打开后又关闭，设有 ΔM 气体经活门跑出去，以留在容器中的质量为 $M-\Delta M$ 的气体作为我们考虑的系统，则从(1)→(2)为绝热膨胀过程，从(2)→(3)为等容过程. 选取 T,p 作为状态变量，对从(1)→(2)的绝热过程和(2)→(3)的等容过程有

$$p_1^{\frac{1}{\gamma}-1}T_0 = p_0^{\frac{1}{\gamma}-1}T_2$$

$$\frac{T_2}{T_0} = \frac{p_0}{p_2}$$

两式联立，解得

$$\left(\frac{1}{\gamma} - 1\right)\ln\frac{p_1}{p_0} = \ln\frac{p_0}{p_2}$$

有

$$\gamma = \frac{\ln p_1 - \ln p_0}{\ln p_1 - \ln p_2}$$

解法二：取(1)容器中质量为 M 的气体为我们考虑的系统，活门 A 开关以后有质量为 ΔM 的气体跑出容器外，若设这部分气体的温度和压强与留在容器中气体的温度 T_1 和压强 p_0 相同，则可以设想把活门 A 向左移到 A′，气体体积从 V 扩大到 $V'=V+\Delta V$，ΔV 即为跑出去的质量为 ΔM 的那部分气体，则对质量为 M 的气体来说(1)→(2)为绝热过程，(1)→(3)为等温过程，写出它们的过程方程有如下关系：

$$p_1V^\gamma = p_0V'^\gamma$$

$$p_1V = p_2V'$$

由此同样可解得

$$\gamma = \frac{\ln p_1 - \ln p_0}{\ln p_1 - \ln p_2}$$

1.38 一容器(图 1.14)体积为 V_0，装有理想气体. 玻璃管的截面积为 A，有一个质量为 M 的小球正好封住管子并可以在管内无摩擦滑动. 大气压为 p_0，管内压力略高于大气压. 如果小球略偏离平衡位置，它将做简谐运动. 设气体经历的过程是绝热的，γ 是比热容比，求振动频率.

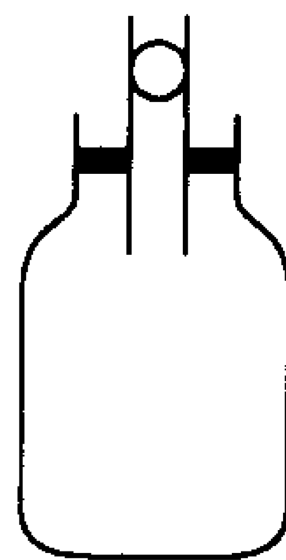


图 1.14

解 设容器内的压力是 p，气体的过程方程

$$pV^\gamma = \text{常数}$$

即有

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} + \gamma\frac{\mathrm{d}V}{V} = 0$$

小球受力是 $F=A\mathrm{d}p=-kx$，$x=\mathrm{d}V/A$

把 $\mathrm{d}p$，x 代入 F 的表达式中，得弹性常数 $k=\frac{\gamma A^2 p}{V}$. 注意到 $p=p_0+\frac{mg}{A}$，得振动频率

$$f = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\gamma A^2\left(p_0+\frac{mg}{A}\right)}{Vm}}$$

1.39 小振幅纵波在理想气体中的速度为

$$c = \sqrt{\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\rho}}$$

其中，p 为周围气压，ρ 为相应气体的密度，试推导

(1) 等温压缩及稀疏时气体中的声速；

(2) 绝热压缩及稀疏时气体中的声速.

解 理想气体等温过程有 $pV=$常数，理想气体绝热过程有 $pV^\gamma=$常数. 我们对一般过程 $pV^t=$常数作讨论，t 为多方指数. 经微分得

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} + t\frac{\mathrm{d}V}{V} = 0$$

从而得到

$$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}\right)_t = -t\frac{p}{V}$$

又 $\rho=M/V$，所以

$$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\rho}\right)_t = \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}\right)_t\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}\rho}\right)_t = \left(-t\frac{p}{V}\right)\left(-\frac{M}{\rho^2}\right) = t\frac{RT}{\mu}$$

式中 μ 为气体的摩尔质量. 最后有 $c=\sqrt{\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\rho}}=\sqrt{\frac{tRT}{\mu}}$.

(1) 等温过程, $t=1$, 故 $c=\sqrt{\frac{RT}{\mu}}$.

(2) 绝热过程, $t=\gamma$, 故 $c=\sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}}$.

三、平衡辐射

1.40 有一半径为 R、温度为 T 的黑体球,向无穷远 $T=0\mathrm{K}$ 的无辐射背景辐射能量(图 1.15).

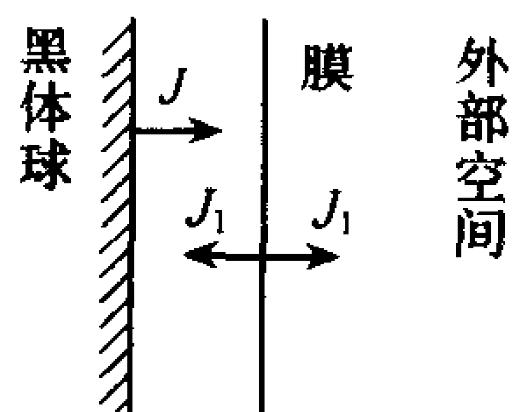


图 1.15

(1) 在极近球表面处,用黑体材料做一层薄膜,辐射平衡时,求这层膜的温度和它对总辐射量的影响;

(2) 此附加膜是如何影响总辐射量的?(注:这是恒星为尘埃所屏蔽的一个粗糙模型.)

解 (1) 辐射平衡时 $J-J_1=J_1$, 所以 $J_1=J/2$, 即 $T_1^4=T^4/2$, 故

$$T_1 = \sqrt[4]{\frac{T^4}{2}} = \frac{T}{\sqrt[4]{2}}$$

(2) 此膜使向外部空间的总辐射量减为原来的一半. 这是因为膜吸收辐射之后还向黑体球辐射回一部分能量.

1.41 杜瓦瓶的主要热漏是辐射传热引起的. 技术上减少热漏的主要方法是增加"热膜". 为模拟这种情况,我们考虑两无限大平行黑体平面($\epsilon=1$),中间是真空,其温度分别为 T_1、T_2(图 1.16),求能流量. 现在中间加入一反射率是 R 的平面,求其平衡温度 T_3 和这时的净能量流. 若 T_2 是室温, T_1 是液氦的温度(4.2K), $R=95\%$, 试求平衡温度和净能流的变化.

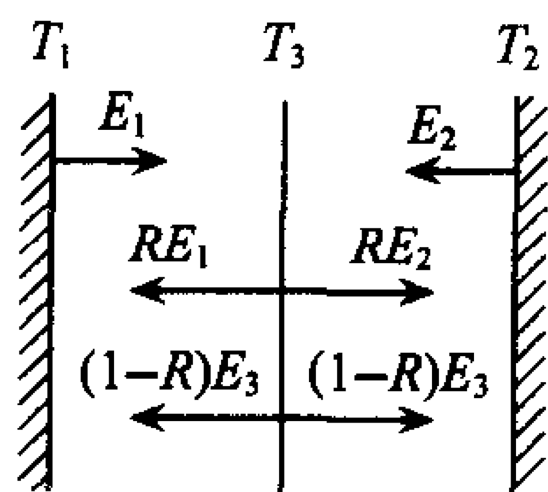


图 1.16

解 未加"热膜"时,真空中的能流为

$$J = E_2 - E_1 = \sigma(T_2^4 - T_1^4)$$

加上"热膜"后,真空中的能流 J^* 为

$$J^* = E_2 - RE_2 - (1-R)E_3$$

$$J^* = (1-R)E_3 + RE_1 - E_1$$

得

$$E_3 = \frac{E_1 + E_2}{2}$$

即

$$T_3=\left(\frac{T_2^4+T_1^4}{2}\right)^{1/4}$$

故

$$J^*=\frac{1-R}{2}(E_2-E_1)=\frac{1-R}{2}J$$

对于 $T_1=4.2\mathrm{K}$，$T_2=300\mathrm{K}$，$R=0.95$，得

$$T_3=252\mathrm{K},\quad J^*/J=0.025$$

1.42　处在真空中的两块平行板，间距远小于板的线度，两板的温度分别为 T_1 和 T_2 $(T_1>T_2)$.

(1) 如果板对辐射不透明，辐射本领各为 e_1 和 e_2，试证在单位时间内单位面积上两板间净传递能量为

$$W=\frac{E_1-E_2}{\dfrac{E_1}{e_1}+\dfrac{E_2}{e_2}-1}$$

其中，E_1 和 E_2 分别为黑体在 T_1 和 T_2 下的发射率；

(2) 如果 $T_1=300\mathrm{K}$，$T_2=4.2\mathrm{K}$，板为黑体，求 W；

(3) 如在(2)中的条件下，两板间再插入 n 块同样的黑体板，求 W(斯特藩常数 $\sigma=5.67\times10^{-8}\mathrm{W/m^2K^4}$).

解　(1) 设 f_1 和 f_2 分别为两板的总辐射本领(热辐射和反射辐射之和)，则有

$$f_1=e_1+\left(1-\frac{e_1}{E_1}\right)f_2,\quad f_2=e_2+\left(1-\frac{e_2}{E_2}\right)f_1$$

式中 $1-\frac{e_1}{E_1}$ 和 $1-\frac{e_2}{E_2}$ 分别为两板的反射率. 上述两方程联立解得

$$f_1=\frac{\dfrac{E_1E_2}{e_1e_2}(e_1+e_2)-E_2}{\dfrac{E_1}{e_1}+\dfrac{E_2}{e_2}-1}$$

$$f_2=\frac{\dfrac{E_1E_2}{e_1e_2}(e_1+e_2)-E_1}{\dfrac{E_1}{e_1}+\dfrac{E_2}{e_2}-1}$$

故

$$W=f_1-f_2=\frac{E_1-E_2}{\dfrac{E_1}{e_1}+\dfrac{E_2}{e_2}-1}$$

(2) 对于黑体，$e_1=E_1$，$e_2=E_2$，$W=E_1-E_2=\sigma(T_1^4-T_2^4)=460\mathrm{W/m^2}$.

(3) 设中间插入的 n 块板，平衡时温度分别为 $t_1,t_2,\cdots,t_n$. 当有一块板插入时，有 $T_1^4-t_1^4=t_1^4-T_2^4$，解得

$$t_1^4=\frac{T_1^4+T_2^4}{2},W=\sigma(T_1^4-t_1^4)=\frac{\sigma}{2}(T_1^4-T_2^4)$$

当有两块板插入时，有 $T_1^4-t_1^4=t_1^4-t_2^4=t_2^4-T_2^4$，解得

$$t_1^4 = \frac{4}{3}\left(\frac{T_1^4}{2} + \frac{T_2^4}{4}\right), \quad W = \frac{\sigma}{3}(T_1^4 - T_2^4)$$

当有 n 块板插入时，有 $T_1^4 - t_1^4 = t_1^4 - t_2^4 = \cdots = t_n^4 - T_2^4$，可求得

$$t_1^4 = \frac{n}{n+1}T_1^4 + \frac{1}{n+1}T_2^4$$

$$W = \sigma(T_1^4 - t_1^4) = \frac{\sigma}{n+1}(T_1^4 - T_2^4)$$

1.43 一个半径为 r 的球形黑体，温度为 T，被半径为 R 的同心球壳包围，球壳两边均为黑色. 试证这个辐射罩降低球体冷却速度的比率(假设壳与物体间的空间抽空，没有热传导损失)由 $aR^2/(R^2+br^2)$ 确定，并求出系数 a 和 b.

解 设周围环境温度为 T_0. 未放罩前，黑体的能量损失率为 $Q=4\pi r^2\sigma(T^4-T_0^4)$；放入罩后，黑体能量损失于罩的速度为 $Q'=4\pi r^2\sigma(T^4-T_1^4)$，其中 T_1 为罩的温度. 罩损失到外部的速率为 $Q''=4\pi R^2\sigma(T_1^4-T_0^4)$. 由 $Q''=Q'$，可确定 $T_1^4=(r^2T^4+R^2T_0^4)/(R^2+r^2)$. 故所求的比率为 $Q'/Q=R^2/(R^2+r^2)$，即 $a=1$，$b=1$.

1.44 太阳常数(太阳在地球表面的辐射能流)约为 0.1W/cm^2. 假设太阳是黑体，求太阳表面的温度.

解 太阳能流密度 $j=\sigma T^4$，其中 $\sigma=5.7\times10^{-8}\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$，因此 $\sigma T^4\left(\frac{r_s}{r_{se}}\right)=0.1$，其中太阳半径 $r_s=7.0\times10^5\text{km}$，日地距离 $r_{se}=1.5\times10^8\text{km}$. 所以

$$T = \left[\frac{0.1}{\sigma}\left(\frac{r_{se}}{r_s}\right)^2\right]^{1/4} \approx 5\times10^3\text{K}$$

1.45 (1) 已知地球表面温度为 T_0，从地球上看太阳直径的张角为 θ，试估计太阳表面的温度(假设地球表面的温度均匀，地表面对太阳辐射的反射率为 ε). 根据所得的结果，代入各量的数值，粗略地计算太阳表面的温度数值.

(2) 在地球表面一个未加热的玻璃屋子里，其内部温度通常高于 T_0，这是为什么？从原则上分析其内温度最大可能是多高？

解 (1) 地球一方面从太阳辐射中吸收热量，另一方面也放出热量. 假设太阳可看作是黑体，由于有反射，地球是一个灰体，则平衡条件为

$$(1-\varepsilon)J_s\cdot\frac{4\pi R_s^2}{4\pi r_{s\text{-E}}^2}\cdot\pi R_E^2 = J_E\cdot4\pi R_E^2$$

其中 J_s、J_E 分别为太阳和地球表面的辐射能流密度；R_s、R_E 和 $r_{s\text{-E}}$分别为太阳半径、地球半径和日地距离. 显然 $R_s/r_{s\text{-E}}=\text{tg}\,\frac{\theta}{2}$，又由斯特藩-玻尔兹曼定律知：

对太阳：$J_s=\sigma T_s^4$；对地球：$J_E=(1-\varepsilon)\sigma T_E^4$，所以

$$T_s = T_E\cdot\sqrt{2\cdot\frac{r_{s\text{-E}}}{R_s}} \approx T_0\sqrt{\theta} \approx 300\text{K}\times\left(2\times\frac{1.5\times10^8\text{km}}{7\times10^6\text{km}}\right)^{1/2} \approx 6000\text{K}$$

(2) 由于昼夜的变化，地表温度有着相应的波动，两个吸收率不同的物体在白昼将达到同样的高温(平衡温度)，但在夜晚，吸收率较大的物体辐射较快，因而温度下降较快，使得在第二天日照开始时吸收率较大的物体的温度比较低，因而其日平均温度也较低，玻璃屋子

由于反射而具有比地面小的吸收率，在夜晚玻璃的辐射也较少，从而其日平均温度较高.

1.46　一个日地模型是：真空中的两个黑体球，太阳温度是 $T_s=6000\text{K}$，地球上大气和海洋有效的传热把地球调节成为一个表面温度均匀的球. 地球和太阳的半径分别是 $R_e=6\times10^8\text{cm}$，$R_s=7\times10^{10}\text{cm}$，日一地距离为 $d=1.5\times10^{13}\text{cm}$.

(1) 求地球温度；

(2) 求地球所受的辐射压力；

(3) 把上述结果和下列模型的结果比较. 半径为 $R=0.1\text{cm}$ 的良导热的黑体球，在地球轨道上绕太阳运行.

解　(1) 地球接受太阳的辐射大致为

$$q_{s\text{-}e} = 4\pi R_s^2(\sigma T_s^4)\cdot\frac{\pi R_e^2}{4\pi d^2}$$

地球自身的辐射为

$$q_e = 4\pi R_e^2\cdot(\sigma T_e^4)$$

如果不计地球内热源，能量平衡要求 $q_e=q_{s\text{-}e}$，

所以，

$$T_e^4=\frac{R_s^2}{4d^2}T_s^4$$

即

$$T_e=\sqrt{\frac{R_s}{2d}}T_s = 290\text{K} = 17^\circ\text{C}$$

(2) 由于地球对太阳和太阳对地球的张角都很小，故辐射压力为

$$F_e = \frac{q_e}{C} = \frac{1}{C}\frac{R_s^2}{d^2}\cdot\pi R_e^2\cdot(\sigma T_s^4) = 6\times10^8\text{N}$$

(3) 当 $R_e\to R$ 时，$T=T_e=17^\circ\text{C}$，

$$F=\left(\frac{R}{R_e}\right)^2F_e = 1.7\times10^{-11}\text{N}$$

1.47　作出合理的假设，由此估计海王星的表面温度. 忽略任何可能的内部热源. 已知：平均日-地距离为 $1.5\times10^8\text{km}$；平均日-海王星距离为 $4.5\times10^9\text{km}$；太阳到地球的辐射通量 $J_{地}$ 为 1.4kW/m^2；斯特藩-玻尔兹曼常数为 $5.7\times10^{-8}\text{W/m}^2\cdot\text{K}^4$.

解　设海王星的表面及大气的热力学性质与地球的表面及大气的热力学性质相同. 由于辐射通量

$$J_{地} = 4\pi R_s^2\cdot\sigma T_s^4/4\pi R_{日\text{-}地}^2$$

及

$$4\pi R_s^2\cdot\sigma T_s^4\cdot\pi R_{海}^2\,/4\pi R_{日\text{-}海}^2 = \sigma T_{海}^4\cdot4\pi R_{海}^2$$

因此

$$\frac{R_{日\text{-}地}^2}{R_{日\text{-}海}^2}\cdot J_{地} = 4\sigma T_{海}^4$$

得

$$T_{海}=\left(\frac{R_{日\text{-}地}^2}{R_{日\text{-}海}^2}\cdot\frac{J_{地}}{4\sigma}\right)^{\frac{1}{4}} = \left[\frac{(1.5\times10^8)^2}{(4.5\times10^9)^2}\cdot\frac{1.4\times10^3}{4\times5.7\times10^{-8}}\right]^{\frac{1}{4}} = 51(\text{K})$$

第二章　热力学第二定律与熵

一、热机及热机循环

2.1　一蒸汽机工作于400℃的高温热源及150℃的低温热源之间.对给定热输入Q,此蒸汽机所做的最大功是多少?在什么条件下得到此最大功?

解　由克劳修斯不等式

$$\frac{Q_1}{T_1}-\frac{Q_2}{T_2}\leqslant 0$$

得到对外所做的功为

$$W=Q_1-Q_2\leqslant\left(1-\frac{T_2}{T_1}\right)Q_1$$

将$Q_1=Q$,$T_1=673\text{K}$,$T_2=423\text{K}$代入得

$$W_{\max}=\left(1-\frac{T_2}{T_1}\right)Q=0.37Q$$

因为克劳修斯不等式中的等号当且仅当循环可逆时成立,因此当且仅当蒸汽机为可逆机时得到最大功.

2.2　什么是卡诺循环?在p-V图及S-T图上表示之.推导卡诺循环热机的效率.

解　由两条等温线和两条绝热线构成的循环为卡诺循环(图2.1).

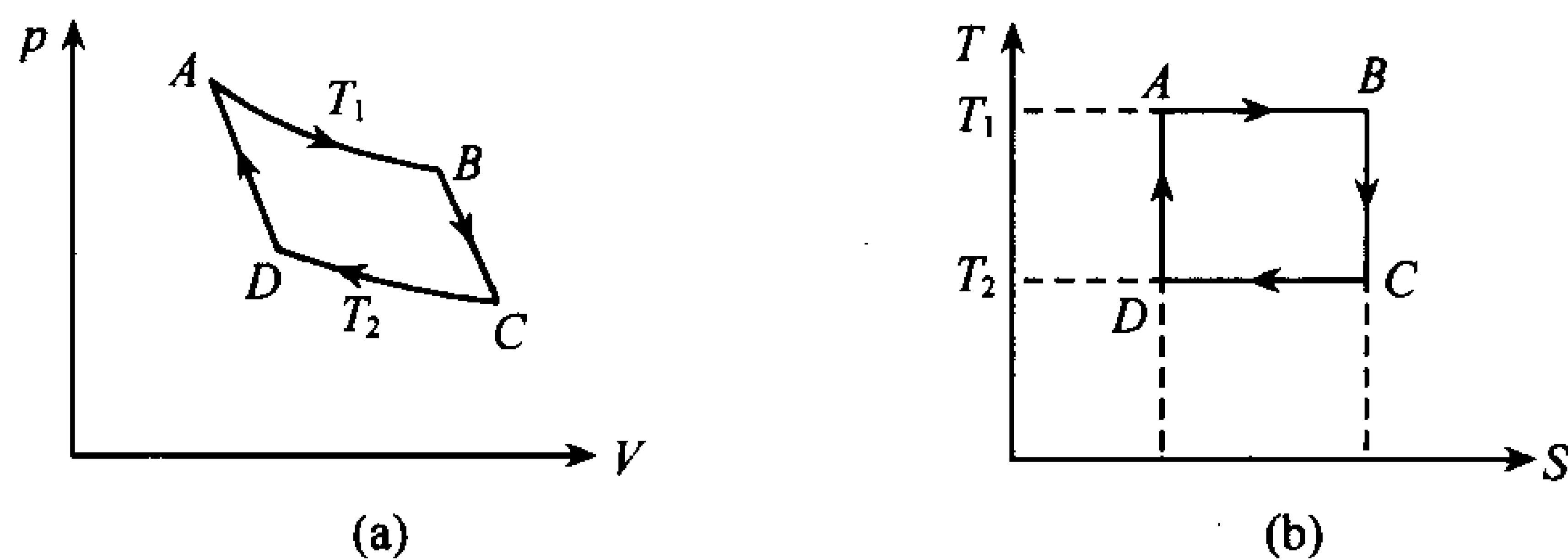


图2.1

下面计算卡诺热机的效率.设循环是可逆的,并以1mol理想气体为热机的工质:$A\to B$为等温膨胀过程,气体从热源吸热为

$$Q_1=RT_1\ln\frac{V_B}{V_A}$$

$C\to D$为等温压缩过程,气体放出热量为

$$Q_2=RT_2\ln\frac{V_C}{V_D}$$

经过程$ABCDA$系统回到初态.在各过程中,状态参量之间的关系为

$$p_AV_A=p_BV_B,\quad p_BV_B^\gamma=p_CV_C^\gamma$$

$$p_C V_C = p_D V_D, \quad p_D V_D^{\gamma} = p_A V_A^{\gamma}$$

由此得到

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

因此可逆卡诺(循环)热机效率为

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

若热机(或循环)为不可逆的,则其效率

$$\eta' < \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

2.3　一个卡诺热机,其工作物质为 1mol 单原子理想气体,已知循环过程中等温膨胀开始时的温度为 $4T_0$,体积为 V_0;等温压缩过程开始时温度为 T_0、体积为 $64V_0$. 记每循环对外做功为 W. 现有另一个同样的热机,但以 1mol 双原子理想气体为工作物质,循环过程与前相同,此时热机每循环对外做功 W'. 求 W'/W.

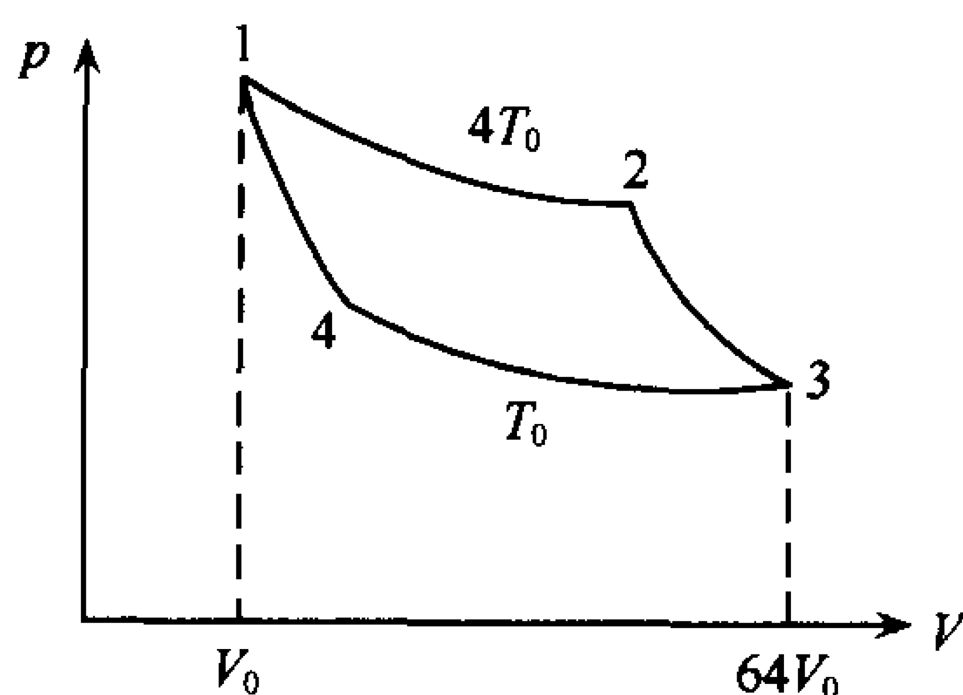


图 2.2

解　如图 2.2. 对此卡诺循环,

$$V_3 = 64V_0$$

$$W = R(T_1 - T_2)\ln\frac{V_2}{V_1}$$

其中 $T_1=4T_0$,$T_2=T_0$ 分别为高、低温热源的温度,$V_1=V_0$,V_2 分别为状态 1 和 2 的体积,$V_3=64V_1$.

由 $W'=R(T_1-T_2)\ln\frac{V_2'}{V_1}$,得

$$\frac{W'}{W} = \frac{\ln(V_2'/V_1)}{\ln(V_2/V_1)} = \frac{\ln(V_2'/V_3) + \ln 64}{\ln(V_2/V_3) + \ln 64}$$

由绝热方程知

$$4T_0 V_2^{\gamma-1} = T_0 V_3^{\gamma-1}$$

$$4T_0 V_2'^{\gamma'-1} = T_0 V_3^{\gamma'-1}$$

故

$$\frac{W'}{W} = \frac{3+(1-\gamma')^{-1}}{3+(1-\gamma)^{-1}}$$

对单原子理想气体,$\gamma=\frac{5}{3}$,对双原子理想气体 $\gamma'=\frac{7}{5}$,故

$$\frac{W'}{W} = \frac{1}{3}$$

2.4　有两个全同的物体,其内能为 $U=NCT$,其中 N 为物体的粒子数,C 为常数,初始时两物体的温度分别为 T_1 和 T_2. 现在以两物体为高低温热源驱动一卡诺热机运行,最后两物体达到一共同温度 T_f.

(1) 求 T_f;

（2）求卡诺热机所做的功.

解　（1）对可逆卡诺热机有 $\frac{dQ_1}{T_1}=-\frac{dQ_2}{T_2}$，又 $U=NCT$，故 $dQ_1=NCdT_1$，$dQ_2=NCdT_2$，即

$$\frac{dT_1}{T_1}=-\frac{dT_2}{T_2}$$

因而有

$$\int_{T_2}^{T_f}\frac{dT_1}{T_1}=-\int_{T_2}^{T_f}\frac{dT_2}{T_2},\quad \ln\frac{T_f}{T_1}=-\ln\frac{T_f}{T_2}$$

所以 $T_f=\sqrt{T_1T_2}$.

（2）根据能量守恒，有

$$W=(U_1-U)-(U-U_2)=U_1+U_2-2U=NC(T_1+T_2-2T_f)$$

2.5　水力机：一自足的机器，仅输入温度为 T_1 和 T_2 的等量冷、热水稳流（图 2.3）. 唯一的输出是水的喷流. 假设水的比热容 c 与温度无关. 机器处于稳定工作状态，其输入水流的动能可忽略不计.

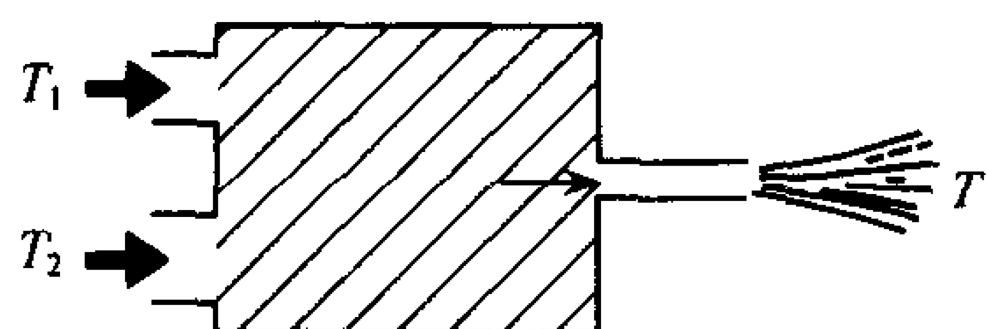


图 2.3

（1）用 T_1、T_2 和 T 表示出喷出水的速率. 其中，T 为喷口处水的温度；

（2）最大可能的喷出速率是多大？

解　（1）单位质量水增加的热量 ΔQ 为

$$\Delta Q=\frac{1}{2}[c(T_1-T)-c(T-T_2)]$$

工作机保持稳定，因此增加的热量完全以动能形式由出水口喷出，即 $\frac{1}{2}v^2=\Delta Q$，所以 $v=\sqrt{c(T_1+T_2-2T)}$.

（2）由熵变

$$\Delta S=\frac{1}{2}c\left[\ln\frac{T}{T_1}+\ln\frac{T}{T_2}\right]\geqslant 0$$

得

$$T\geqslant\sqrt{T_1T_2}$$

因而

$$v\leqslant v_{\max}=\sqrt{c\left(T_1+T_2-2\sqrt{T_1T_2}\right)}$$

2.6　有一高 100m 的拦水大坝，如果上下水的温差为 10℃，试比较利用温差发电和落差发电分别从 1g 水中利用的能量.

解　对温差发电：在理想情况下热机效率

$$\eta=1-\frac{T_{低}}{T_{高}}$$

从 1g 水中利用的能量

$$W=\eta Q=\left(1-\frac{T_{低}}{T_{高}}\right)\cdot c_{v}(T_{高}-T_{低})$$

其中，Q 为从 1g 水中吸收的热量，c_v 为 1g 水之比热容，$c_v=1.0\text{cal/g}\cdot\text{K}$.

$$W=c_{v}(T_{高}-T_{低})^{2}/T_{高}$$

$T_{高}$ 可用室温代替，则

$$W\approx 1\cdot\frac{10^{2}}{300}=0.3(\text{cal})$$

对落差发电：

$$W'=mgh=1\times 980\times 100\times 10^{2}\approx 10^{7}(\text{erg})=0.24(\text{cal})$$

可见在理想情况下，$W'<W$. 但实际上热机工作效率远小于理想情况，所以利用落差发电仍比较有效.

2.7　考虑热机的下述可逆循环(图 2.4). 工作物质为理想气体，其定容比热容为常数 c_v，$a\to b$，$c\to d$ 是等压过程，$b\to c$、$d\to a$ 是绝热过程，

(1) 求热机的效率(用 P_1、P_2 表达)；

(2) 求 $\max(T_a、T_b、T_c、T_d)$ 和 $\min(T_a、T_b、T_c、T_d)$；

(3) 证明工作在 $\max(T_a、T_b、T_c、T_d)$ 和 $\min(T_a、T_b、T_c、T_d)$ 之间的卡诺热机的效率大于上述热机的效率.

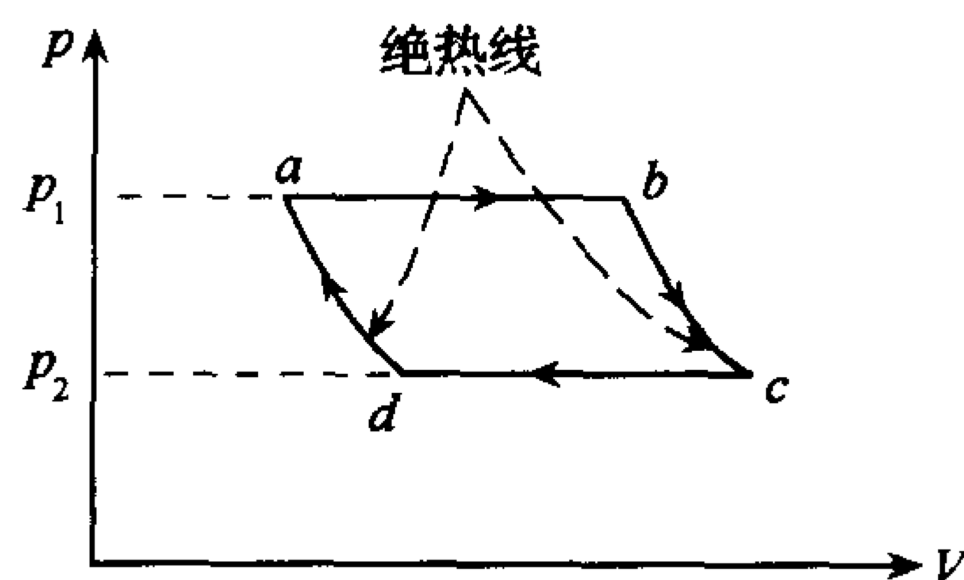


图 2.4

解　(1) 在循环中从高温热源中吸热 $Q_{吸}=c_p(T_b-T_a)$，向低温热源中放热 $Q_{放}=c_p(T_c-T_d)$，所以

$$\eta=1-\frac{Q_{放}}{Q_{吸}}=1-\frac{T_c-T_d}{T_b-T_a}$$

由绝热过程方程 $p^{(1-\gamma)/\gamma}T=$常数可得

$$p_1^{(1-\gamma)/\gamma}T_a=p_2^{(1-\gamma)/\gamma}T_d$$

$$p_1^{(1-\gamma)/\gamma}T_b=p_2^{(1-\gamma)/\gamma}T_c$$

代入上式，得热机的效率

$$\eta=1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

(2) 由状态方程知 $T_b>T_a$，$T_c>T_d$；由绝热方程知 $T_b>T_c$、$T_a>T_d$，所以

$$T_b=\max(T_a、T_b、T_c、T_d)$$

$$T_d=\min(T_a、T_b、T_c、T_d)$$

(3) $\eta_{卡诺}=1-\dfrac{T_d}{T_b}>1-\dfrac{T_d}{T_a}=1-\left(\dfrac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}=\eta$

2.8　有一建筑物，其内温度为 T，现用理想泵浦从温度为 T_0 的河水中吸取热量给建筑物供暖，如果泵的功率为 W，建筑物的散热率为 $\alpha(T-T_0)$，α 为常数.

(1) 证明建筑物的平衡温度为

$$T_e = T_0 + \frac{W}{2\alpha}\left[1 + \left(1 + \frac{4\alpha T_0}{W}\right)^{1/2}\right]$$

(2) 如果把泵浦换为一个功率为 W 的加热器直接对建筑物加热，说明为什么不如用泵浦合算.

解 (1) 泵浦提供的热量

$$Q = \frac{W}{\eta} = \frac{W}{1-(T_0/T)}$$

平衡时，$T=T_e$，$Q_e=\alpha(T_e-T_0)$，所以

$$T_e=T_0+\frac{W}{2\alpha}\left[1+\left(1+\frac{4\alpha T_0}{W}\right)^{1/2}\right]$$

(2) 此时平衡条件换为

$$W = \alpha(T_e' - T_0)$$

因而

$$T_e'=T_0+\frac{W}{\alpha}<T_e$$

所以不如用泵浦合算.

2.9 M 表示一定质量的煤. 无论是在房间里递交给暖气管或是在 1000℃的发电厂，我们假定当它燃烧时都可提供 100J 的热. 假定发电厂是理想的(无损耗)，排出的热释放给 30℃的小河. 问当 M 在发电厂里燃烧变成电后再提供给房间中的：(a) 民用电炉；(b) 使热从 0℃的低温热源转移到 30℃的热空气中的民用热泵. 此时，将给房间提供多少热量?

解 当 M 在发电厂里燃烧后，它能输出的功为

$$W = \eta Q_1 = Q_1\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = 100 \times \left(1 - \frac{273+30}{273+1000}\right) = 76.2(\mathrm{J})$$

此功以电能的形式向外输送.

(a) 当使用在民用电炉上时它将全部转化成热 $Q'=W=76.2\mathrm{J}$.

(b) 当用于理想热泵时，可使低温热源的热传到高温热源. 其工作系数为

$$\varepsilon = \frac{T_2'}{T_1'-T_2'} = \frac{273}{30}$$

因此可给房间提供的热量为

$$Q' = (1+\varepsilon)W \approx 770\mathrm{J}$$

2.10 一个空调装置可以用来降低室内温度，它实质上是一个致冷器，通过外界做功把热量从室内(温度低)抽取出来释放到室外(温度高). 如图 2.5 所示. 设室内温度为 T_2，室外温度为 $T_1>T_2$，空调设备按可逆卡诺循环运转，其连续工作时所消耗的功率为 $P(\mathrm{J/s})$

(1) 每秒钟空调设备从室内抽取 $Q_2(\mathrm{J})$的热量并向室外放出 $Q_1(\mathrm{J})$的热量. 见图 2.5 (a)，用 T_1 和 T_2 来表达空调设备的工作效率 Q_2/P；

(2) 热量由室外通过热传导输入室内满足牛顿定律 $Q=A(T_1-T_2)$. 假设室外温度恒定，室内温度均匀，对于连续工作的空调设备，试用 T_1、P 和 A 来表达 T_2；

（3）如果空调设备只工作 30%的时间就可以在室外温度为 30℃时使室内温度保持在 20℃. 试问用此设备使室内温度保持在 20℃，室外温度最高可达多少？（绝对零度取为 −273℃）.

（4）冬天空调设备的运转可以反向进行，见图 2.10(b)，求保持室内温度为 20℃时室外温度最冷可达多少？

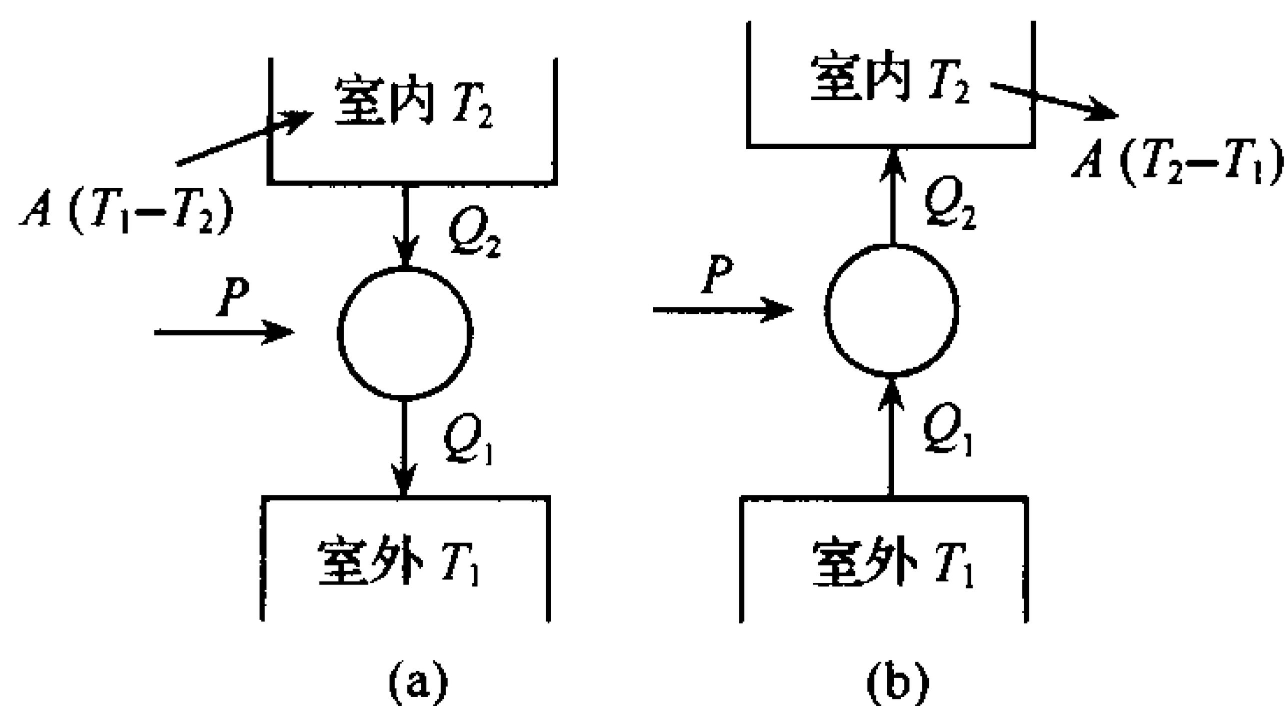


图 2.5

解　（1）由热力学第一、二定律分别可得 $Q_1=P+Q_2,\dfrac{Q_2}{T_2}=\dfrac{Q_1}{T_1}$，所以，$\dfrac{Q_2}{P}=\dfrac{T_2}{T_1-T_2}$.

（2）平衡时应有：由空调设备抽出的热量等于由热传导输入室内的热量，所以 $Q_e=A(T_1-T_2)$，即

$$\frac{T_2}{T_1-T_2}P=A(T_1-T_2)$$

所以

$$T_2=T_1+\frac{1}{2}\left(\frac{P}{A}\pm\sqrt{\left(\frac{P}{A}\right)^2+4T_1\frac{P}{A}}\right)$$

按题意 $T_2<T_1$，故物理解为

$$T_2=T_1+\frac{1}{2}\left(\frac{P}{A}-\sqrt{\left(\frac{P}{A}\right)^2+4T_1\frac{P}{A}}\right)$$

（3）当空调只工作 30%时间时，由(2)可知

$$P\Big|_{30\%}=A\cdot\frac{(T_1-T_2)^2}{T_2}=A\cdot\frac{10^2}{293}=A\cdot\frac{100}{293}$$

当设备连续工作时

$$P=P\Big|_{30\%}\cdot\frac{100}{30}=A\cdot\frac{100}{30}\times\frac{100}{293}\approx1.1377A$$

代入 $T_2=20℃=293\text{K}$，求 T_1，则有

$$T_1=T_2+\sqrt{T_2\frac{P}{A}}=293+\sqrt{\frac{100^2}{30}}=293+18.26(\text{K})=38.26(℃)$$

（4）类似地有 $Q_2=P+Q_1,\dfrac{Q_2}{T_2}=\dfrac{Q_1}{T_1}$，平衡时 $Q_2=A(T_2-T_1)$，所以

$$T_2-T_1=\sqrt{T_2\frac{P}{A}}$$

$$T_1=T_2-\sqrt{\frac{P}{A}T_2}=293-(1.1377\times293)^{1/2}\approx274.74(\text{K})=1.74(℃)$$

2.11　一卡诺热机作为致冷机工作.（1）用压强-体积图，（2）用焓-熵图，详细解释一个完整的循环过程. 使用上述致冷机把 3kg、0℃的水结成冰，从工质取出的热量传给一个温度保持在 20℃的水槽. 最少要做多少功？

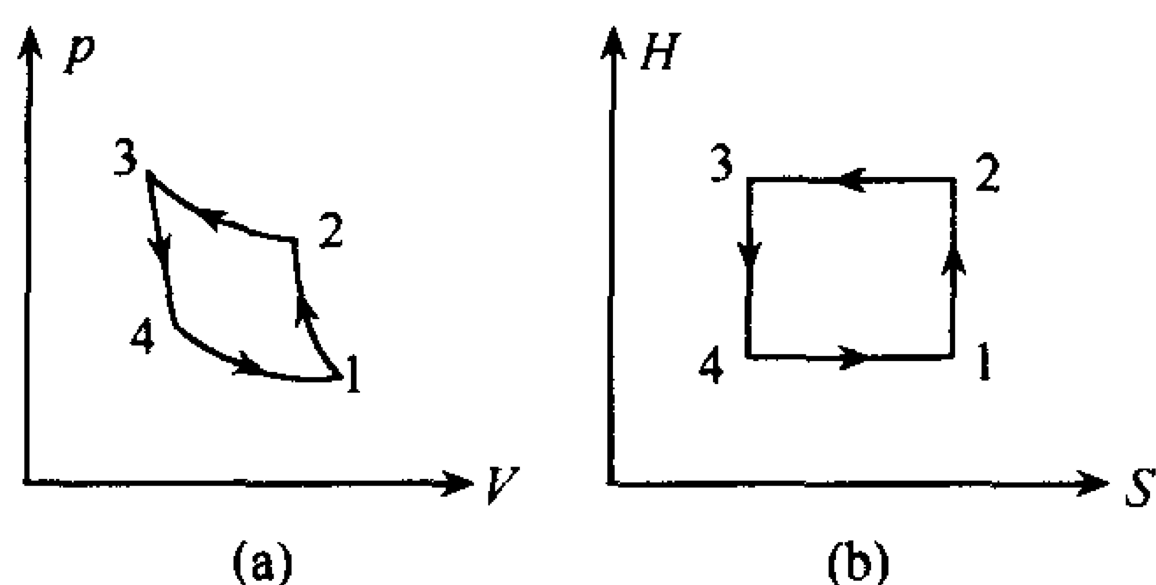


图 2.6

解 (1) 如图 2.6(a)所示：

1→2：绝热压缩过程；

2→3：等温压缩过程，工质放热到热源；

3→4：绝热膨胀过程；

4→1：等温膨胀过程，工质从冷源吸热.

(2) 如图 2.6(b)所示：

1→2：绝热压缩过程，熵不变，等熵过程；

2→3：等温压缩过程，如工质为理想气体，则为等焓过程；

3→4：绝热膨胀过程，等熵过程；

4→1：等温膨胀过程，等焓过程.

制冷效率 $\eta=\frac{Q_2}{W}=\frac{T_2}{T_1-T_2}$，因而 $W=Q_2\frac{T_1-T_2}{T_2}$，$Q_2=ML$ 为 $M=3\text{kg}$、0℃的水结成冰放出的潜热. $L=3.35\times10^5\text{J/kg}$，$T_1=293\text{K}$，$T_2=273\text{K}$，将各量数值代入得，至少需做功 $W=73.6\times10^3\text{J}$.

2.12 假定在地球南极或北极地面附近钻一口很深的矿井，从温度为－40℃的地面一直钻到温度为 800℃的深处.

(1) 试问在这两个温度之间工作的热机效率的理论极限是多少?

(2) 如果把释放给低温热源的热量全部用来熔解初温为－40℃的冰，问一座输出功率为 10^5kW 的动力厂每秒能生产多少千克的 0℃的水. 已知冰的比热容 $c=2.08\text{kJ/kg}\cdot℃$，冰的熔解热 $l=333.6\text{kJ/kg}\cdot℃$.

解 (1) 该热机效率的理论极限值为

$$\eta=1-\frac{T_2}{T_1}=1-\frac{233}{1073}=78.3\%$$

(2) 一座输出功率为 10^5kW 的动力工厂，每秒钟热机需做功 $W=10^8\text{J}$，每秒传给冷源的热量

$$Q_2=\frac{T_2}{T_1-T_2}W=\frac{233}{840}\times10^8=2.77\times10^7(\text{J})$$

设每秒有 Mkg 的冰熔化成 0℃的冰，则有

$$M[c(T_0-T_2)+l]=Q_2$$

解得

$$M=\frac{Q_2}{c(T_0-T_2)+l}=\frac{2.77\times10^7}{2.08\times10^3\times40+3.336\times10^5}=66.5(\text{kg})$$

即该动力工厂 1 秒钟能生产 66.5kg0℃的水.

2.13 一刚性盒子中有一摩尔温度为 T_0K 的空气，如果用一个热机从温度为 T_0 的大热源中抽取热量把空气升温到 T_1，求外界对热机所做的最小功 W. 忽略空气分子的内部振动自由度和盒子本身的热容，把 W 用 T_0、T_1 和气体常数 R 表示出来. 如果考虑空气的内部振动自由度，W 应该比原数值增大还是减小?

解 记 ΔQ 为从大热源中吸收的热量，则 $\Delta Q+W=c_V(T_1-T_0)$. 由热力学第二定律，得空气和热源的总熵变

$$0 \leqslant \Delta S_{总} = \Delta S_{热源} + \Delta S_{空气} = -\frac{\Delta Q}{T_0} + c_v \ln \frac{T_1}{T_0}$$

所以有

$$W \geqslant c_v(T_1 - T_0) - c_v T_0 \ln \frac{T_1}{T_0} = W_{min}$$

如果考虑振动自由度，则因 c_v 增加从而 W_{min} 也增加.

2.14　一可逆热机在两个温度分别为 T_1 和 $T_2(T_2>T_1)$ 的热源下工作. 热源 T_1 可看成是质量无限大，而热源 T_2 是一个体积不变的一定量的气体（μ 摩尔，比热容 c_v）. 当热机工作了长时间后 $T_2=T_1$.

(1) 在热机工作的时间内，从热源中吸取了多少热量？

(2) T_2 热源熵的改变是多少？

(3) 热机共做了多少功？

解　(1) $Q_{吸} = \mu c_v(T_2 - T_1)$

(2) 由于 $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{\mu c_v dT}{T}$，故 $\Delta S = \mu c_v \ln \frac{T_1}{T_2}$

(3) $\frac{dW}{dQ} = 1 - \frac{T_1}{T}$，$dQ = -\mu c_v dT$，所以共做功

$$W = \int dW = -\mu \int_{T_2}^{T_1} \left(1 - \frac{T_1}{T}\right) c_v dT = \mu c_v (T_2 - T_1) - \mu c_v T_1 \ln \frac{T_2}{T_1}$$

2.15　现有 900K(H) 及 300K(C) 的大热源.

(1) 100cal 热从 H 转移到 C，整个系统熵变多少？

(2) 一可逆机工作于 H 和 C 之间，若从 H 中吸取 100cal 热，问对外做功多少？

(3)在过程(2)中，整个系统的熵变是多少？

(4) 一真实热机将热量从 C 传送到 H，问此热机作为一热泵所产生的整个系统的熵变又是多少？

解　(1) 整个系统熵变为

$$\Delta S = Q\left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_H}\right) = 100\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{900}\right) = \frac{2}{9}(\text{cal/K})$$

(2) 热机对外做功

$$W = \eta Q_1 = \left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right) Q_1 = \left(1 - \frac{300}{900}\right) \times 100 = \frac{200}{3}(\text{cal})$$

传给 C 的热量为

$$Q_2 = Q_1 - W = \frac{100}{3}\text{cal}$$

(3) 整个系统熵变

$$\Delta S = -\frac{Q_1}{T_H} + \frac{Q_2}{T_C} = -\frac{100}{900} + \frac{100/3}{300} = 0$$

(4) 熵变

$$\Delta S = -\frac{Q_2}{T_C} + \frac{Q_1}{T_H}$$

其中，Q_2 是向低温热源放出的热量，Q_1 是从高温热源吸收的热量. 由于 $Q_2/T_C - Q_1/T_H \leqslant 0$，因此 $\Delta S \geqslant 0$.

2.16　(1) 把一摩尔理想气体由温度为 T_1、体积为 V_1 的状态转变到温度为 T_2、体积为 V_2 的状态，证明熵的改变为

$$\Delta S = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(2) 考虑理想气体的如下循环：(p_1, V_1)→绝热膨胀→(p_2, V_2)→等压压缩→$(p_2、V_1)$→等容加热→(p_1, V_1)，证明此循环的效率为

$$\eta = 1 - \gamma \frac{\frac{V_2}{V_1} - 1}{\frac{p_1}{p_2} - 1}$$

其中 $\gamma = c_p/c_v$.

解　(1) 由 $\mathrm{d}S = \frac{1}{T}(\mathrm{d}E + p\mathrm{d}V) = \frac{1}{T}(c_v \mathrm{d}T + p\mathrm{d}V)$ 及 $pV = RT$ 可得

$$\Delta S = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

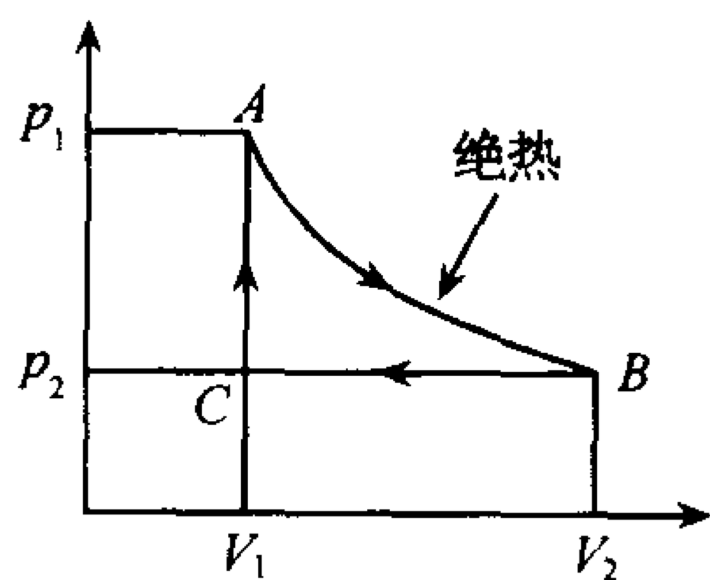


图 2.7

(2) 循环如图 2.7 所示，在此循环中系统对外界做功为

$$W = \oint p\mathrm{d}V = \int_{AB} p\mathrm{d}V + p_2(V_1 - V_2)$$

由于 AB 是绝热过程，且对理想气体有 $pV = nkT$，$c_p = c_v + R$，所以

$$\int_{AB} p\mathrm{d}V = -\int_{AB} c_v \mathrm{d}T = -c_v(T_2 - T_1)$$
$$= \frac{1}{1-\gamma}(p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

式中 $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ 为比热容比. 上述循环中，CA 为吸热过程，吸热为

$$Q = \int_{CA} c_v \mathrm{d}T = c_v(T_1 - T_2) = \frac{1}{1-\gamma} V_1 (p_2 - p_1)$$

所以热机的工作效率

$$\eta = \frac{W}{Q} = 1 - \gamma \frac{\frac{V_2}{V_1} - 1}{\frac{p_1}{p_2} - 1}$$

2.17　(1) 假设已知下述关于熵 S、体积 V、内能 U 和粒子数 N 之间的关系 $S = A[NVU]^{1/3}$，其中 A 为常数. 求下列各量之间的关系：(a) U、N、V 和 T；(b) p、N、V 和 T；(c) 定容比热是多大？

(2) 现在有两个完全一样的物体，其热力学性质由(1)的状态方程所描述，两个物体的 N、V 都相等，始温分别是 T_1 和 T_2，有一热机工作于这两物体之间，最终两物体达到一共同温度 T_f. (a) 求 T_f 的范围；(b) 求对应最大功 $\overline{W}_{\max}$ 的 T_f，并求 $\overline{W}_{\max}$. 求解这些问题

时，既可以考虑可逆过程，也可以考虑不可逆过程.

解　(1) $U=\dfrac{S^3}{A^3NV}$

$$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}=\frac{3S^2}{A^3NV}=\frac{3U^{2/3}}{A(NV)^{1/3}}$$

$$p=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}=\frac{S^3}{A^3NV^2}=\frac{U}{V}=\frac{1}{V}\sqrt{NV}\cdot\left(\frac{AT}{3}\right)^{3/2}$$

$$c_v=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{A^3NV}{3}}\cdot\sqrt{T}\equiv\lambda\sqrt{T}$$

(2) (a) T_f 的最大值对应一个输出功为零的热机：

$$Q_1=\int_{T_1}^{T_f}c_v\mathrm{d}T=\int_{T_1}^{T_f}\lambda\sqrt{T}\,\mathrm{d}T=\frac{2}{3}\lambda(T_f^{3/2}-T_1^{3/2})$$

$$Q_2=\int_{T_2}^{T_f}c_v\mathrm{d}T=\frac{2}{3}\lambda(T_f^{3/2}-T_2^{3/2})$$

由 $Q_1+Q_2=0$，得

$$T_{f\max}=\left(\frac{T_1^{3/2}+T_2^{3/2}}{2}\right)^{2/3}$$

T_f 的最小值对应一个可逆热机，整个系统熵增为 0.

$$\Delta S_1=\int_{T_1}^{T_f}\frac{c_v}{T}\mathrm{d}T=2\lambda(T_f^{1/2}-T_1^{1/2})$$

$$\Delta S_2=\int_{T_2}^{T_f}\frac{c_v}{T}\mathrm{d}T=2\lambda(T_f^{1/2}-T_2^{1/2})$$

由 $\Delta S_1+\Delta S_2=0$ 得

$$T_{f\min}=\left(\frac{T_1^{1/2}+T_2^{1/2}}{2}\right)^2$$

故

$$T_{f\min}\leqslant T_f\leqslant T_{f\max}$$

(b) $\overline{W}_{\max}$对应 $T_{f\min}$，即可逆热机具有最大输出功，

$$\overline{W}_{\max}=-(Q_1+Q_2)=\frac{2\lambda}{3}\left[T_1^{3/2}+T_2^{3/2}-2\left(\frac{\sqrt{T_1}+\sqrt{T_2}}{2}\right)^3\right]$$

其中 $\lambda=\dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{A^3NV}{3}}$.

2.18　电阻丝把 $M=1\text{kg}$ 的水从 $t_1=20℃$ 加热到 $t_2=99℃$（大气压下），求：

(1) 水的内能的变化；

(2) 水的熵增；

(3) 水的微观态数增加的倍数；

(4) 一热机工作于此水和 $t_1=20℃$ 的热源之间，求最大输出功.

解　(1) 内能变化

$$\Delta U=Mc\Delta T=1000\times1\times79=7.9\times10^4(\text{cal})$$

(2) 熵的变化

$$\Delta S = \int \frac{Mc}{T}\mathrm{d}T = Mc\ln\frac{T_2}{T_1} = 239\mathrm{cal/K}$$

(3) 由玻尔兹曼关系，$S=k\ln\Omega$，

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \mathrm{e}^{\frac{\Delta S}{k}} = \mathrm{e}^{7.24\times10^{25}}$$

(4) 若一可逆热机工作在此水和 $t_1=20$℃的热源之间，直到水的温度和热源温度相同，这样运行的热机输出的功最大. 当水的温度下降 $\mathrm{d}T$ 时，热机对外所做的元功为 $\mathrm{d}W=\eta\mathrm{d}Q=-\left(1-\frac{T_1}{T}\right)Mc\mathrm{d}T$. 所以热机最大输出功为

$$W_{\max} = \int_{T_1}^{T_2}\left(1-\frac{T_1}{T}\right)Mc\mathrm{d}T = Mc(T_2-T_1) - T_1Mc\ln\frac{T_2}{T_1} = 9\times10^3\mathrm{cal}$$

式中 $T_1=293\mathrm{K}$，$T_2=372\mathrm{K}$.

2.19 设有 1mol 顺磁物质，其 T-S 图如图 2.8，如果用它来作为卡诺致冷机的工作物质，高温热源的温度为 1K，致冷样品的温度为 0.2K.

(1) 在 T-S 图上画出一个可能的卡诺循环，并指出所画循环是如何实现的？

(2) 对上述循环，每循环一周能够从样品中抽取多少能量？

(3) 对上述循环，每循环一周需要对工作物质做多少功？

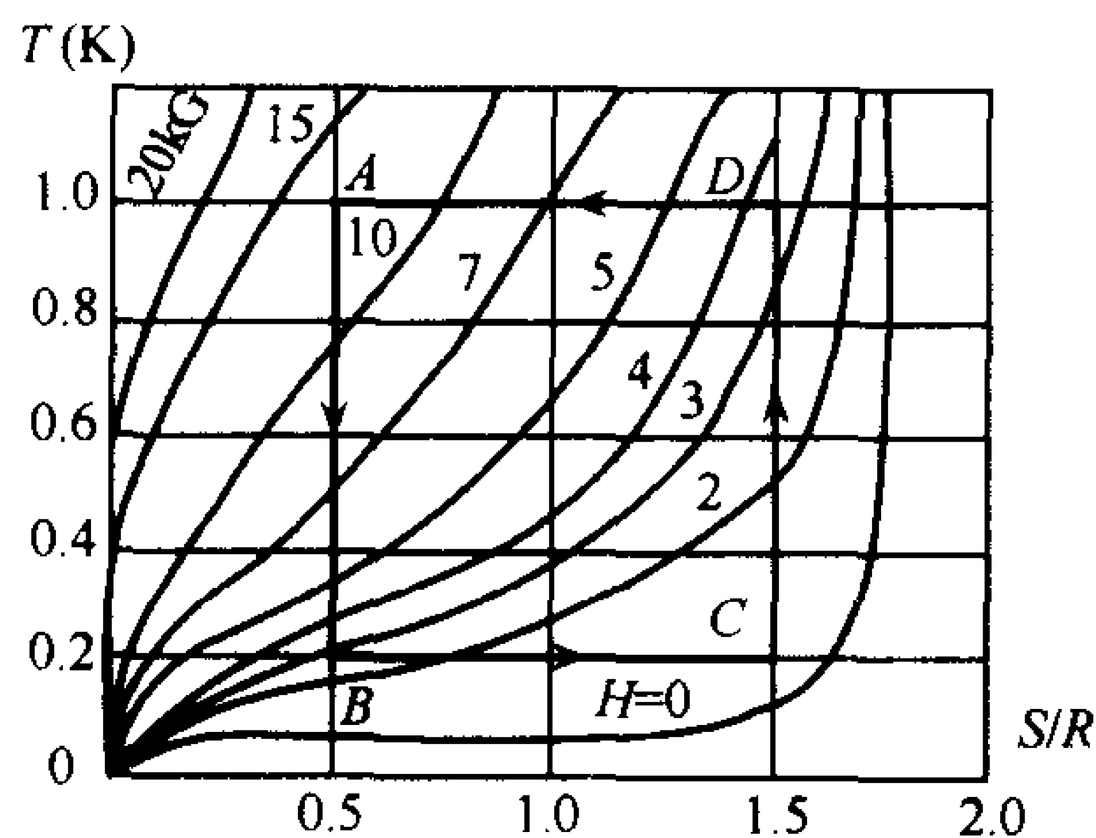


图 2.8

解 (1) 画出的 $ABCDA$ 卡诺循环如图所示：

$A\rightarrow B$ 绝热去磁； $B\rightarrow C$ 等温去磁；

$C\rightarrow D$ 绝热加磁； $D\rightarrow A$ 等温加磁.

(2) $Q_{吸}=T_{低}(\Delta S)_{B\rightarrow C}=0.2\times(1.5-0.5)R=0.2R\approx1.7\times10^7(\mathrm{erg/mol})$

(3) $Q_{放}=T_{高}(\Delta S)_{D\rightarrow A}=1\times(1.5-0.5)\cdot R\approx R\approx8.3\times10^7(\mathrm{erg/mol})$

做功

$$W = Q_{放} - Q_{吸} = 6.6\times10^7\mathrm{erg/mol}$$

2.20 一个电容器的容量对温度很敏感，它被用来完成下述循环：(i) 与温度为 T_1 的大热源接触并缓慢充电到带电荷量 q_1，此时电压为 V_1，在此过程中电容器吸热 Q_1；(ii) 脱离大热源但继续充电到电压为 V_2，此时温度为 T_2；(iii) 保持温度为 T_2 并缓慢放电；(iv) 脱离温度为 T_2 的大热源，全部放电完毕回到温度为 T_1 的初始状态.

(1) 求整个循环中所做的总功；

(2) 在过程(iii)中，电容器放出多少热量？

(3) 对固定的带电电荷量 q，求电容器的$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}$.

(提示：考虑 $V_2=V_1+\mathrm{d}V$.)

解 (1) 整个循环可看作是一个可逆卡诺循环. (i)和(iii)是等温过程；(ii)和(iv)是

等熵过程(绝热过程),见图 2.9 整个循环中,外界所做的功为

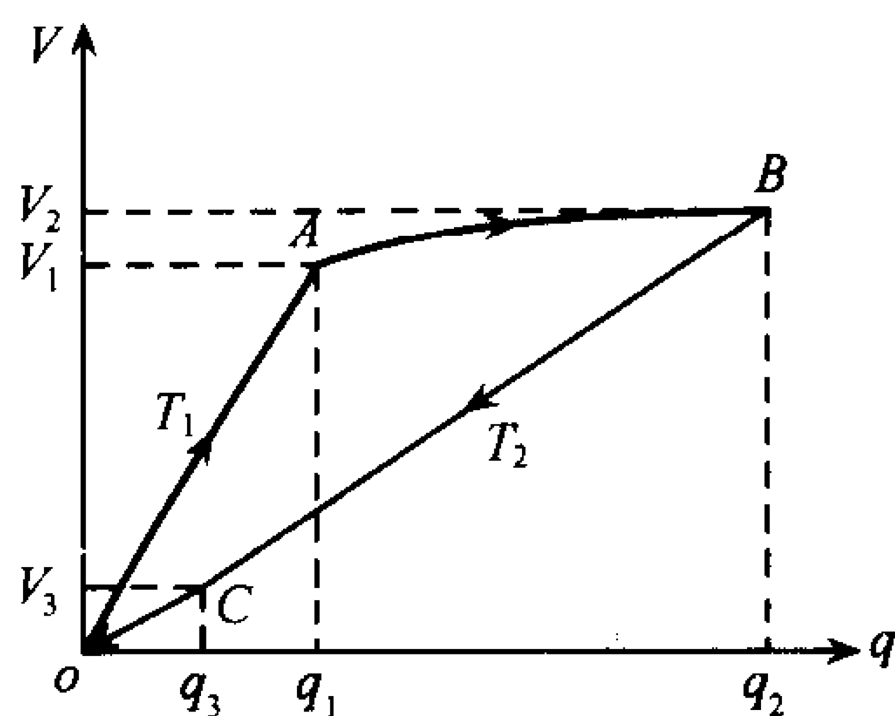


图 2.9

$$W = Q_{放} - Q_{吸} = T_2|\Delta S_2| - T_1|\Delta S_1|$$

整个循环中总熵变为 0,所以

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0, \qquad |\Delta S_1| = |\Delta S_2|$$

而 $T_1|\Delta S_1| = Q_1$,所以

$$W = Q_1\left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right)$$

(2) $Q_{放} = T_2|\Delta S_2| = \frac{T_2}{T_1}T_1|\Delta S_2| = \frac{T_2}{T_1}T_1|\Delta S_1| = \frac{T_2}{T_1}Q_1$

(3) 画出此循环的 V(电压)$-q$(电荷量)图 2.9,则有 $W = \oint V\mathrm{d}q$. 现设 $V_2 = V_1 + \mathrm{d}V$, $\mathrm{d}V$ 是小量,记电容器的电容量为 $C(T)$,则由电容器的性质知

$$O \to A: \qquad V = q/C(T_1)$$

$$B \to C: \qquad V = q/C(T_2)$$

考虑各个过程中外界所做的功:

$$W_{O\to A} = \frac{1}{2}q_1V_1 = \frac{1}{2}C(T_1)V_1^2$$

$$W_{A\to B} \approx V_1[C(T_2)V_2 - C(T_1)V_1]$$

$$W_{B\to C} = -\frac{1}{2}(V_2 + V_3)(q_2 - q_3) = -\frac{1}{2}(V_2^2 - V_3^2)C(T_2)$$

$$W_{C\to O} \approx -V_3q_3 = -C(T_2)V_3^2$$

显然过 O 点的绝热线的方程是确定的,因此,如果 $\mathrm{d}V$ 是小量,则 V_3 也就是小量. 在一级近似下有

$$W_{C\to O} \approx 0, W_{B\to C} \approx -\frac{1}{2}V_2^2C(T_2)$$

所以

$$W = \sum_i W_i \approx \frac{1}{2}C(T_1)V_1^2 - \frac{1}{2}C(T_2)V_2^2 + V_1[C(T_2)V_2 - C(T_1)V_1]$$

$$\approx -\mathrm{d}\left(\frac{1}{2}C(T)V^2\right) + V\mathrm{d}(C(T)V) = \frac{1}{2}V^2\frac{\mathrm{d}C(T)}{\mathrm{d}T}\cdot\mathrm{d}T$$

另一方面由(1)知

$$W = \frac{Q_1}{T_1}(T_2 - T_1) = \frac{Q}{T}\mathrm{d}T$$

所以

$$\frac{1}{2}V^2\frac{\mathrm{d}C(T)}{\mathrm{d}T} = \frac{Q}{T}, 或 \frac{\mathrm{d}C(T)}{\mathrm{d}T} = \frac{2Q}{TV^2}$$

最后我们有

$$\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)_q = \left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\cdot\frac{q}{C(T)}\right]_q = q\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\frac{1}{C(T)}$$

$$= -\frac{q}{C^2(T)}\frac{\mathrm{d}C(T)}{\mathrm{d}T} = -\frac{q}{C^2(T)}\cdot\frac{2Q}{TV^2} = -\frac{2Q}{Tq}$$

或写成

$$\frac{\partial V(T,q)}{\partial T} = -\frac{2Q(T,q)}{Tq}$$

其中 $Q(T,q)$ 是把电容器与温度为 T 的恒温热源接触并充电从 0 至 q 所吸收的热量.

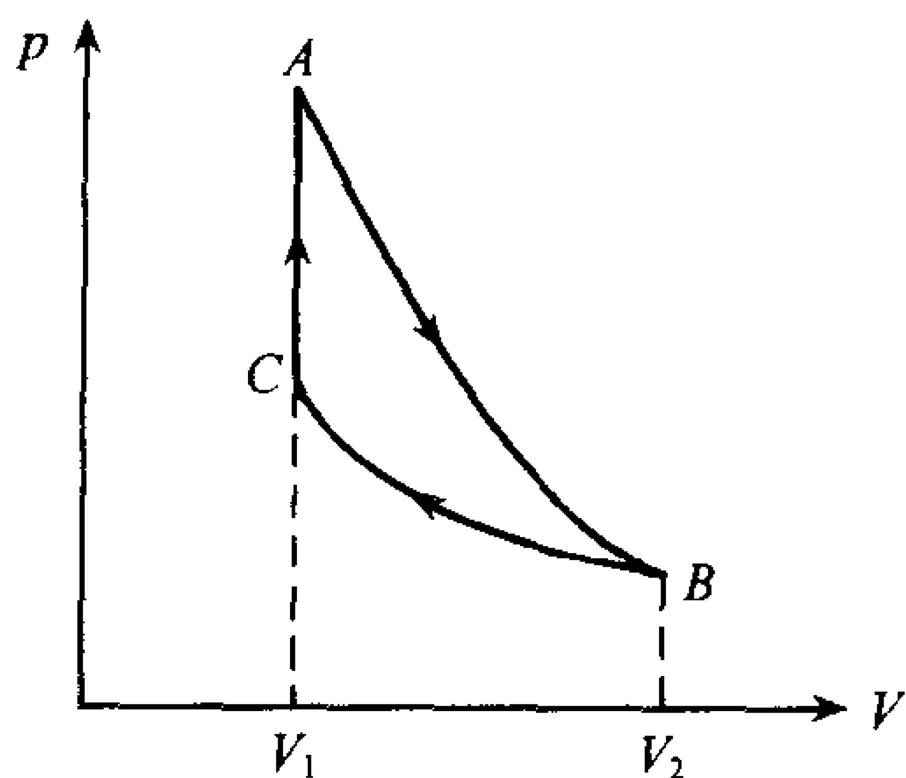


图 2.10

2.21 一定量的理想气体经历 $A\to B\to C\to A$ 的循环过程见图 2.10.

(1) AB 段为多方过程,多方指数 n 为常数.气体的体积由 V_1 膨胀到 V_2,$V_2=bV_1$;

(2) BC 段为等温压缩过程,气体的体积由 V_2 等温地压缩到初始体积 V_1;

(3) CA 段为等容压缩过程,气体的温度升高到初始温度.

试证明在此循环过程中气体对外所做的功与多方膨胀过程中气体对外所做的功之比为

$$1-\frac{(n-1)\ln b}{b^{n-1}-1}$$

解　$A\to B$ 为多方过程,气体体积膨胀,对外做功

$$W_{AB} = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2}\frac{C_n}{V_n}\mathrm{d}V = -\frac{C_n}{n-1}\left(\frac{1}{V_2^{n-1}}-\frac{1}{V_1^{n-1}}\right) = -\frac{C_n}{(n-1)V_2^{n-1}}(1-b^{n-1})$$

式中利用了多方过程方程 $pV^n=C_n$,C_n 为常数.

$B\to C$ 为等温压缩过程,过程方程为 $pV=C_T$,C_T 为常数,气体体积缩小,对外做功

$$W_{BC} = \int_{V_2}^{V_1} p\mathrm{d}V = C_T\ln\frac{V_1}{V_2} = -C_T\ln b$$

$C\to A$ 为等容过程,气体做功为零,即 $W_{CA}=0$.

气体在循环过程中对外所做的功与多方膨胀过程中对外所做的功之比

$$R = \frac{W_{AB}+W_{BC}+W_{CA}}{W_{AB}} = 1+\frac{W_{BC}}{W_{AB}} = 1+\frac{C_T}{C_n}\frac{(n-1)V_2^{n-1}\ln b}{1-b^{n-1}}$$

比值 $\frac{C_T}{C_n}$ 可由 B 点的压强和体积值求得

$$\frac{C_T}{C_n} = \frac{p_B V_2}{p_B V_2^n} = V_2^{1-n}$$

代入上式,得比值

$$R = 1-\frac{(n-1)\ln b}{b^{n-1}-1}$$

2.22　设某理想气体的绝热指数 $\gamma=\frac{c_p}{c_V}$ 为温度 T 的函数.

(1) 证明在准静态绝热过程中,气体的 T 和 V 满足函数关系 $F(T)V=C$,式中 C 为

常数，函数 $F(T)$ 的表达式为

$$\ln F(T) = \int \frac{dT}{(\gamma - 1)T}$$

（2）利用（1）的结果，证明该气体的可逆卡诺循环的效率仍为

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

解　（1）对准静态绝热过程有

$$nc_v dT + p dV = 0$$

气体的状态方程 $pV=nRT$，代入上式得

$$\frac{c_v}{R}\frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0$$

式中系数 $\frac{c_v}{R}=\frac{1}{(\gamma-1)}$，两边积分得

$$\int \frac{dT}{(\gamma - 1)T} + \int \frac{dV}{V} = \ln C$$

即

$$F(T)V = C$$

式中 C 为积分常数，$\ln F(T)=\int\frac{dT}{(\gamma-1)T}$.

（2）设卡诺循环由温度为 T_1 和 T_2 的两条等温线和两条绝热线组成的循环 $ABCDA$ 组成，如图 2.11 所示. 在 AB 段气体从高温热源下吸收热量

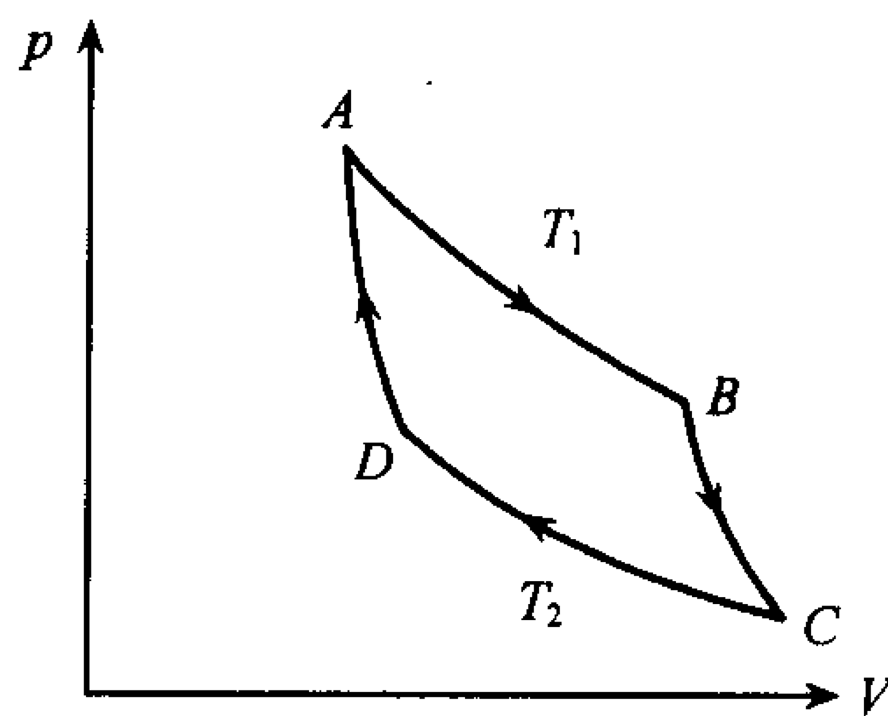


图 2.11

$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

在 CD 段气体向低温热源 T_2 放热

$$Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_C}{V_D}$$

BC 和 DA 两段分别为绝热膨胀和绝热压缩过程，由（1）得

$$F(T_1)V_B = F(T_2)V_C$$
$$F(T_1)V_A = F(T_2)V_D$$

两式相比得

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

经一个循环后，气体的内能不变，气体对外做功

$$W = Q_1 - Q_2$$

气体的可逆卡诺循环效率

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{nRT_2 \ln \frac{V_C}{V_D}}{nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

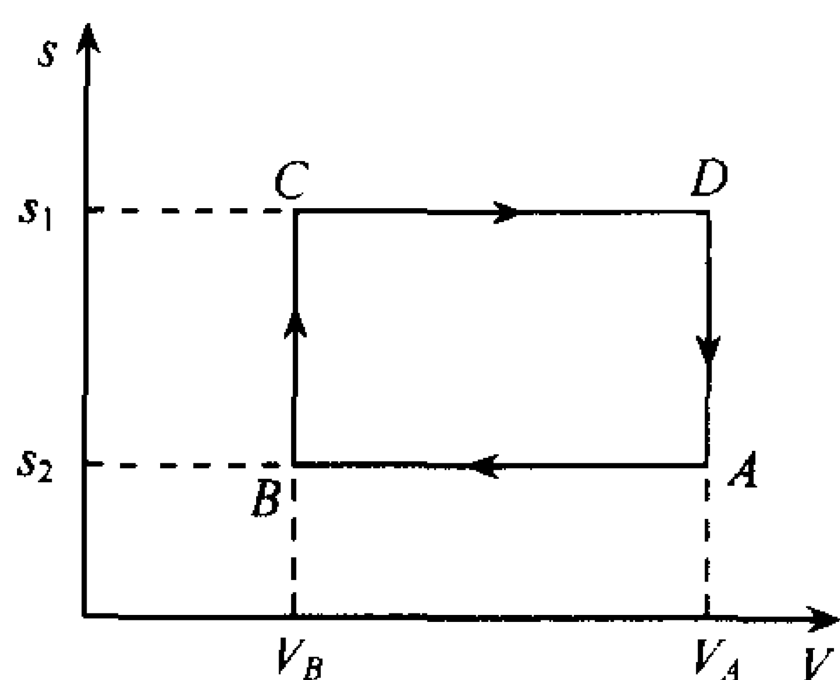


图 2.12

2.23 汽油机的循环过程类似于奥托循环，见图 2.12：

$A \to B$ 气体绝热压缩；

$B \to C$ 气体等容加热(相应于汽油燃烧)；

$C \to D$ 气体绝热膨胀(动力冲程)；

$D \to A$ 气体等容冷却.

计算理想气体的奥托循环的效率 η 作为压缩比$\frac{V_A}{V_B}$和一个粒子的比热容 c_v(c_v 与温度无关)的函数.

解 因为 AB 和 CD 为绝热(等熵)过程，气体的吸热和放热只在过程 BC 和 DA 中进行. BC 为等容吸热过程，吸收的热量为

$$Q_1 = Nc_v(T_C - T_B) = Nc_vT_B\left(\frac{T_C}{T_B} - 1\right)$$

DA 为等容放热过程，放出的热量为

$$Q_2 = Nc_v(T_D - T_A) = Nc_vT_A\left(\frac{T_D}{T_A} - 1\right)$$

CD 和 AB 为绝热过程，故有

$$T_CV_C^{\gamma-1} = T_DV_D^{\gamma-1}$$

$$T_BV_B^{\gamma-1} = T_AV_A^{\gamma-1}$$

由 $V_C=V_B$，$V_D=V_A$，代入得

$$\frac{T_C}{T_B} = \frac{T_D}{T_A} \quad 及 \quad \frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1}$$

奥托循环的效率

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_A}{T_B} = 1 - \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1}$$

其中 γ 为绝热指数

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{k}{c_v}$$

式中，k 是玻尔兹曼常数. 所以奥托循环的效率

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{-\frac{k}{c_v}}$$

对于单原子分子理想气体，$c_v = \frac{3}{2}k$，

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{-\frac{2}{3}}$$

对于双原子分子理想气体，$c_v = \frac{5}{2}k$，

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{-\frac{2}{5}}$$

2.24 两个温度为 T_1 和 T_2($T_1 > T_2$)的物体，它们的比热容 c_{p1}和 c_{p2}都为常数，设在

外界压强保持不变条件下，一热机工作在两物体之间，求热机所能输出的最大功.

解 若在两物体之间驱动一可逆卡诺热机，使它运行到两物体的温度相等为止，此时热机输出的功最大.

设物体终态的温度为 T_f，则两物体和热机的熵变分别为

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} c_{p1} \frac{dT}{T} = c_{p1} \ln \frac{T_f}{T_1}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_f} c_{p2} \frac{dT}{T} = c_{p2} \ln \frac{T_f}{T_2}$$

$$\Delta S_{热机} = 0$$

两物体和热机组成的系统为绝热系统，其总熵变 $\Delta S \geqslant 0$，故有

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{热机} = c_{p1} \ln \frac{T_f}{T_1} + c_{p2} \ln \frac{T_f}{T_2} = \ln \frac{T_f^{c_{p1}+c_{p2}}}{T_1^{c_{p1}} T_2^{c_{p2}}} \geqslant 0$$

由此解得

$$T_f \geqslant T_1^{\alpha_1} T_2^{\alpha_2}$$

式中 α_i 为

$$\alpha_i = \frac{c_{pi}}{c_{p1} + c_{p2}} \qquad (i = 1, 2)$$

热机输出的功

$$W = Q_1 - Q_2 = c_{p1}(T_1 - T_f) - c_{p2}(T_f - T_2) = c_{p1} T_1 + c_{p2} T_2 - (c_{p1} + c_{p2}) T_f$$

当取最小 T_f 时，热机输出的功最大. 这就是说，当热机为可逆卡诺热机时输出的功最大，$T_{f\min}$ 和 $W_{\max}$ 分别为

$$T_{f\min} = T_1^{\alpha_1} T_2^{\alpha_2}$$

$$W_{\max} = c_{p1} T_1 + c_{p2} T_2 - (c_{p1} + c_{p2}) T_{f\min} = c_{p1} T_1 + c_{p2} T_2 - (c_{p1} + c_{p2}) T_1^{\frac{c_{p1}}{c_{p1}+c_{p2}}} T_2^{\frac{c_{p2}}{c_{p1}+c_{p2}}}$$

2.25 有两个相同的物体，它的定压比热容 c_p 为常数，两物体的初始温度均为 T_0. 现有一致冷机工作在两物体之间，致冷机工作到使其中一物体的温度降低到 T_2 为止. 假设物体被维持在定压下，并且不发生相变，证明完成此过程所需的最小功为

$$W_{\min} = c_p \left(\frac{T_0^2}{T_2} + T_2 - 2T_0 \right)$$

解 将两物体和致冷机组成一个绝热系统，则系统的能量守恒，而熵变 $\Delta S \geqslant 0$. 为此，我们分别求出系统各部分热量和熵的变化.

物体 1：初态温度为 T_0，末态温度为 T_1，它吸收的热量 Q_1 和熵变 ΔS_1 分别为

$$Q_1 = c_p (T_1 - T_0)$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_0}^{T_1} c_p \frac{dT}{T} = c_p \ln \frac{T_1}{T_0}$$

物体 2：初态温度为 T_0，末态温度为 T_2，放出的热量 Q_2 和熵变分别为

$$Q_2 = c_p (T_0 - T_2)$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_0}^{T_2} c_p \frac{\mathrm{d}T}{T} = c_p \ln \frac{T_2}{T_0}$$

致冷机经若干个循环后回到初态，其内能和熵均不变，即

$$\Delta U_3 = 0, \quad \Delta S_3 = 0$$

由热力学第一定律得外界对系统做功

$$W = Q_1 - Q_2 = c_p(T_1 + T_2 - 2T_0)$$

系统的总熵变

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = c_p \ln \frac{T_1 T_2}{T_0^2} \geqslant 0$$

由上式得

$$T_1 \geqslant \frac{T_0^2}{T_2}$$

代入 W 的表达式，得

$$W \geqslant c_p\left(\frac{T_0^2}{T_2} + T_2 - 2T_0\right)$$

当致冷机为可逆机时，$\Delta S = 0, T_1 = \dfrac{T_0^2}{T_2}$，致冷机所需的功最小，最小功为

$$W_{\min} = c_p\left(\frac{T_0^2}{T_2} + T_2 - 2T_0\right)$$

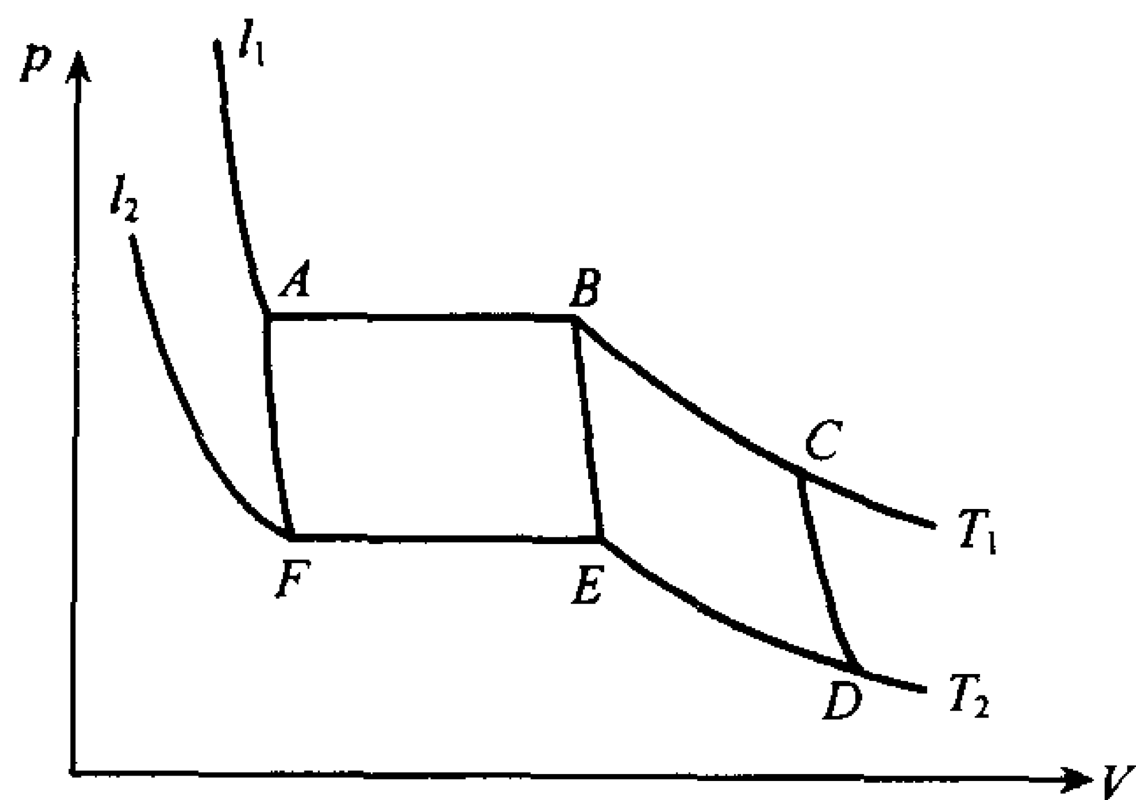


图 2.13

2.26 图 2.13 为某物质的状态图，l_1 和 l_2 为两条温度为 T_1 和 T_2 的等温线，等温线上 A 点的左侧为液相，AB 点之间为汽液两相共存，BC 为气相. 今有 1mol 物质进行如图 2.13 所示的可逆循环过程 $ABCDEFA$，循环过程的参量为

(1) ABC 和 DEF 是等温过程；

(2) FA 和 CD 是绝热过程；

(3) 认为物质在气相($BCDE$)中是理想气体，在 A 点为纯液体；

(4) AB 过程气液共存，摩尔潜热为 L，状态 A、B、C 的体积分别为 V_A、V_B 和 V_C.

求循环终了时，该物质所做的净功是多少？

解 循环 $ABCDEFA$ 为一可逆卡诺循环，由卡诺定理得效率

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

式中 Q_1 为物质从高温热源 T_1 中吸收的热量，

$$Q_1 = Q_{AB} + Q_{BC} = L + RT_1 \ln \frac{V_C}{V_B}$$

所以循环终了时该物质所做的净功

$$W = \eta Q_1 = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)\left(L + RT_1 \ln \frac{V_C}{V_B}\right)$$

2.27 设一热机在循环过程中与多个热源交换热量，在热机从其中吸收热量的热源

中，热源的最高温度为 T_1；在热机向其放出热量的热源中，热源的最低温度为 T_2. 试证明：这个热机的循环效率不能超过工作于温度为 T_1 和 T_2 的两热源之间的卡诺循环的效率.

解　为了比较与多个热源交换热量的任意循环过程的效率 η' 和工作在最高温度 T_1 和最低温度 T_2 两热源之间的卡诺循环过程的效率 $\eta_{卡}$ 的大小，最好用 T-S 图来讨论.

先在 T-S 图上画出任意循环过程 $ABCDA$. 设循环中 B 点温度最高 $T_B=T_1$，D 点温度最低 $T_D=T_2$，A 点熵最小，C 点熵最大. 过 B、D 两点作两条等温线，过 A、C 两点作两条绝热(等熵)线，四条直线相交构成长方形 $EFGH$，见图 2.14. 长方形循环 $EFGHE$ 表示热源温度在 T_1 和 T_2 之间的卡诺循环，它的两条等温线和两条绝热线与任意循环 $ABCDA$ 相切.

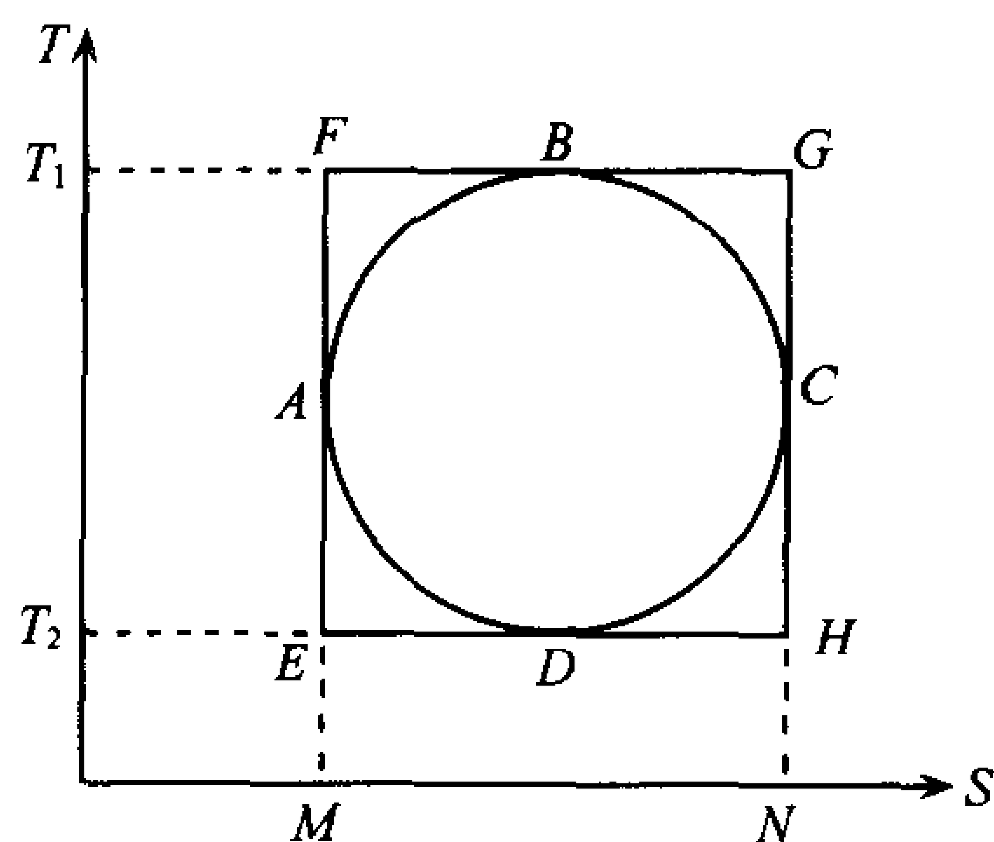


图 2.14

由图可知，卡诺循环吸收的热量 Q_1 和放出的热量 Q_2 分别等于长方形 $FGHNMEF$ 和 $EHNME$ 的面积，任意循环 $ABCDA$ 所吸收的热量 Q_1' 和放出的热量 Q_2' 分别等于曲边梯形 $ABCHNMEA$ 和 $ADCHNMEA$ 的面积. 因为长方形 $EFGHE$ 外切于 $ABCDA$，故有

$$Q_1 > Q_1', \quad Q_2 < Q_2'$$

即

$$\frac{Q_2}{Q_1} < \frac{Q_2'}{Q_1'}$$

热机循环的效率 $\eta=\dfrac{W}{Q_1}=1-\dfrac{Q_2}{Q_1}$，所以任意循环 $ABCDA$ 的效率 η' 为

$$\eta' = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1'}$$

相应的在热源 T_1 和 T_2 之间的卡诺循环 $EFGHE$ 的效率 $\eta_{卡}$ 为

$$\eta_{卡} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

由于$\dfrac{Q_2}{Q_1}<\dfrac{Q_2'}{Q_1'}$，故有

$$\eta' < \eta_{卡}$$

或

$$\eta' < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

2.28　1mol 水从 25℃冷却到 0℃并结成冰. 一个工作在理论上有最大效率(无熵增)的致冷机吸收了水放出的全部热量，并把它传递给另一个 1mol 温度同为 25℃的水，把它加热到 100℃. 求：

(1) 有多少摩尔的水转化为 100℃的蒸汽？已知水在 100℃时的汽化热 $\lambda'=9730\text{cal/mol}$，冰在 0℃时的熔解热 $\lambda=1438\text{cal/mol}$；

(2) 需对致冷机做多少功？

解 (1) 致冷机在最大效率处运行，它必定是一个可逆致冷机. 运行结束后致冷机和两个 1mol 水的总熵变为零，作为冷热源的两个 1mol 水的熵变分别为

$$\Delta S_{冷} = c_p \ln\frac{273}{298} - \frac{\lambda}{273}$$

$$\Delta S_{热} = c_p \ln\frac{373}{298} + \frac{n\lambda'}{373}$$

上述两式的第一项分别为 1mol 25℃的水冷却到 0℃和加热到 100℃的熵增，第二项分别为 0℃的水结成冰和 100℃的水汽化成蒸汽的熵增，n 为转化为水蒸气的水的摩尔数.

经循环过程后，致冷机的熵不变，$\Delta S_{机}=0$，系统的总熵变

$$\Delta S = \Delta S_{冷} + \Delta S_{热} + \Delta S_{机} = c_p \ln\frac{373\times 273}{(298)^2} - \frac{\lambda}{273} + \frac{n\lambda'}{373} = 0$$

解得

$$n = \frac{373}{\lambda'}\left[\frac{\lambda}{273} - c_p \ln\frac{373\times 273}{(298)^2}\right]$$

把 $c_p=18\text{cal/(mol}\cdot\text{K)}$，$\lambda=1438\text{cal/mol}$，$\lambda'=9730\text{cal/mol}$ 代入，得

$$n = 0.107\text{mol}$$

(2) 致冷机从冷源吸收的热量

$$Q_2 = c_p(298-273) + \lambda = 1888\text{cal}$$

它传递给热源的热量

$$Q_1 = c_p(373-298) + n\lambda' = 2391\text{cal}$$

由热力学第一定律得，需对致冷机做功

$$W = Q_1 - Q_2 = 503\text{cal}$$

2.29 一系统由两块物体和一个热源组成，两块物体的质量分别为 m_1 和 m_2，温度分别为 T_1 和 T_2，它们的比热容均为常数 c，热源的温度为 T_0. 现有一理想卡诺热机 R 运行在这一系统中，当热机工作到尽头时，求热机输出的总功 W 和热源吸收的热量 Q 各为多少?

解 当热机运行到物体 1 和物体 2 的温度都和热源的温度 T_0 相同时，热机停止运行. 设热源吸收的热量为 Q，则物体、热源和热机的熵变分别为

$$\Delta S_1 = m_1 c\int_{T_1}^{T_0}\frac{dT}{T} = m_1 c\ln\frac{T_0}{T_1}$$

$$\Delta S_2 = m_2 c\int_{T_2}^{T_0}\frac{dT}{T} = m_2 c\ln\frac{T_0}{T_2}$$

$$\Delta S_0 = \frac{Q}{T_0}$$

$$\Delta S_{热机} = 0$$

热机在系统中运行是可逆绝热过程，故热机和系统的总熵变等于零，即

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_0 + \Delta S_{热机} = 0$$

把 ΔS_i 代入后，得

$$Q = m_1 cT_0\ln\frac{T_1}{T_0} + m_2 cT_0\ln\frac{T_2}{T_0}$$

设热机从物体 1 和 2 吸收的热量分别为 Q_1 和 Q_2，则热机对外输出的总功 W 为

$$W = Q_1 + Q_2 - Q$$

将

$$Q_1 = m_1c(T_1 - T_0)$$

$$Q_2 = m_2c(T_2 - T_0)$$

和 Q 的表达式代入，得

$$W = m_1c(T_1 - T_0) + m_2c(T_2 - T_0) - m_1cT_0\ln\frac{T_1}{T_0} - m_2cT_0\ln\frac{T_2}{T_0}$$

另一种解法：此题的另一种解法是利用卡诺定理. 为明确起见，不妨设 $T_1>T_0>T_2$，让卡诺热机工作在物体 1 和热源 T_0 之间，见图 2.15. 在热机 R 运行过程中，R 从物体 1 吸收热量，直到物体 1 的温度下降到 T_0 为止. 当物体 1 的温度为 T 时，热机 R 从物体 1 吸收热量 $\mathrm{d}Q_1=-m_1c\mathrm{d}T(\mathrm{d}T<0)$，设热机在热源 T_0 中放出的热量为 $\mathrm{d}\theta'$，则由克劳修斯等式得

$$\frac{\mathrm{d}\theta_1}{T} = \frac{\mathrm{d}\theta'}{T_0}$$

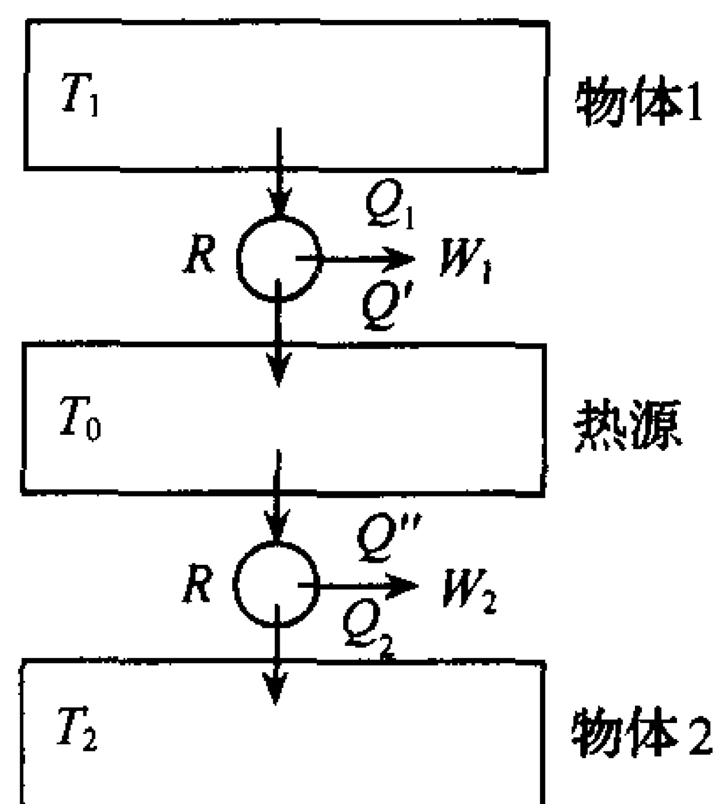


图 2.15

对 dQ' 积分，得热源得到的热量 Q' 为

$$Q' = \int\mathrm{d}Q' = -m_1cT_0\int_{T_1}^{T_0}\frac{\mathrm{d}T}{T} = m_1cT_0\ln\frac{T_1}{T_0}$$

热机 R 对外所做的功 W_1 为

$$W_1 = Q_1 - Q' = m_1c(T_1 - T_0) - m_1cT_0\ln\frac{T_1}{T_0}$$

现再让热机 R 工作在热源 T_0 和物体 2 之间，R 从热源 T_0 吸收热量 Q''，对外做功 W_2，并把热量 Q_2 传给物体 2，使它的温度上升到 T_0，热机 R 停止运行。仿照上面的讨论，得热源放出的热量 Q''和热机对外做功 W_2 分别为

$$Q'' = \int\mathrm{d}Q'' = m_1cT_0\int_{T_2}^{T_0}\frac{\mathrm{d}T}{T} = m_2cT_0\ln\frac{T_0}{T_2}$$

$$W_2 = Q'' - Q_2 = m_2cT_0\ln\frac{T_0}{T_2} - m_2c(T_0 - T_2)$$

由此可得热机 R 输出的总功 W 和热源 T_0 吸收的净热量 Q 分别为

$$W = W_1 + W_2 = m_1c(T_1 - T_0) + m_2c(T_2 - T_0) - m_1cT_0\ln\frac{T_1}{T_0} - m_2cT_0\ln\frac{T_2}{T_0}$$

$$Q = Q' - Q'' = m_1cT_0\ln\frac{T_1}{T_0} + m_2cT_0\ln\frac{T_2}{T_0}$$

得到相同的结果.

2.30　如图 2.16 所示，R 表示一工作在热源 1、2 和 3 之间的可逆热机，完成一定数量的循环后，热机从热源 1 吸收热量 $Q_1=1200\mathrm{J}$，对外做功 $W=200\mathrm{J}$，求

(1) 热机从热源 2 和 3 吸收的热量 Q_2 和 Q_3 各为多少？

(2) 每个热源的熵变各为多少？

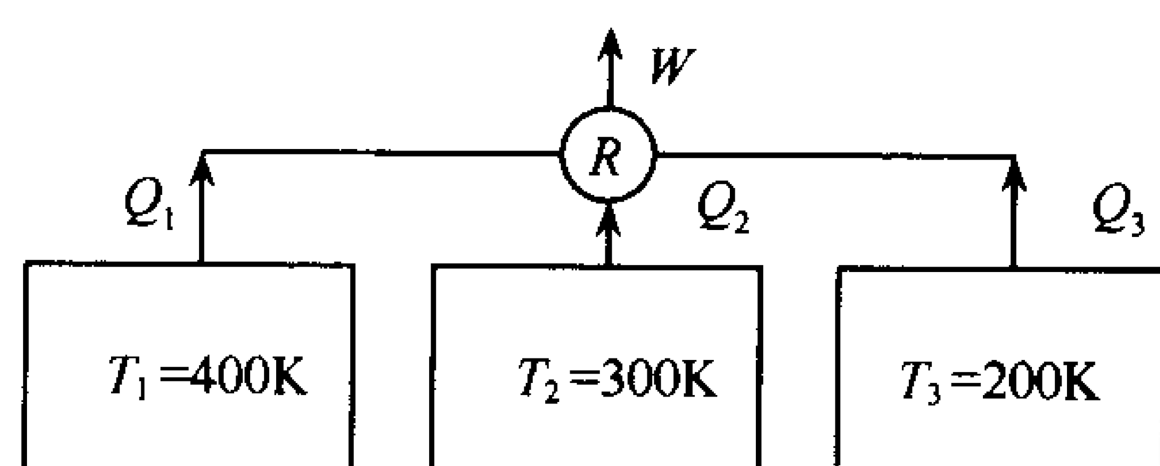


图 2.16

解　(1) 由热机 R 和 3 个热源组成一个绝热系统，R 为可逆热机，系统经可逆绝热过程其熵不变，即

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3+\Delta S_R=0$$

按题意各热源和热机的熵变分别为

$$\Delta S_i=-\frac{Q_i}{T_i},\qquad i=1,2,3$$

$$\Delta S_R=0$$

代入得

$$-\frac{Q_1}{T_1}-\frac{Q_2}{T_2}-\frac{Q_3}{T_3}=0$$

热机对外做的功 W 等于热机从各个热源吸收的热量之和，

$$W=Q_1+Q_2+Q_3$$

两式联立解得

$$Q_2=\frac{\dfrac{W}{T_3}-Q_1\left(\dfrac{1}{T_3}-\dfrac{1}{T_1}\right)}{\dfrac{1}{T_3}-\dfrac{1}{T_2}}=-1200\text{J}$$

$$Q_3=W-Q_1-Q_2=200\text{J}$$

即热机 R 从热源 1 和 3 分别吸收热量 1200J 和 200J，向热源 2 放热 1200J，对外做功 200J.

(2) 3 个热源的熵变分别为

$$\Delta S_1=-\frac{Q_1}{T_1}=-3\text{J/K}$$

$$\Delta S_2=-\frac{Q_2}{T_2}=4\text{J/K}$$

$$\Delta S_3=-\frac{Q_3}{T_3}=-1\text{J/K}$$

2.31　有一热机，以热辐射作为工作物质，热机装有可以允许热辐射进入或离开的气缸. 现有两个平衡热辐射源 E_1 和 E_2，它们的温度分别为 T_1 和 $T_2(T_1>T_2)$. 令这一热机作准静态卡诺循环，试叙述这一循环过程，并利用卡诺定理求出热辐射的能量密度 $u(T)$. 已知辐射压强 $p=\frac{1}{3}u$.

解　以热辐射为工质的热机，它的气缸带有无摩擦的活塞 B 和活门 D，缸底有小孔 C，允许热辐射进入或离开气缸，这种热机的卡诺循环由以下 4 个过程组成，如图 2.17 所示，循环过程在 p-V 图上的表示同列在图的右方.

(1) 等温膨胀过程：打开活门 D 热机从温度为 T_1 的辐射场 E_1 吸收热辐射，气缸与辐射场达到热平衡，并在辐射压强 $p_1=\frac{1}{3}u_1(T)$ 作用下作等温膨胀(对热辐射来说，等温线也是等压线)，体积从 V_1 膨胀到 V_2，对外做功

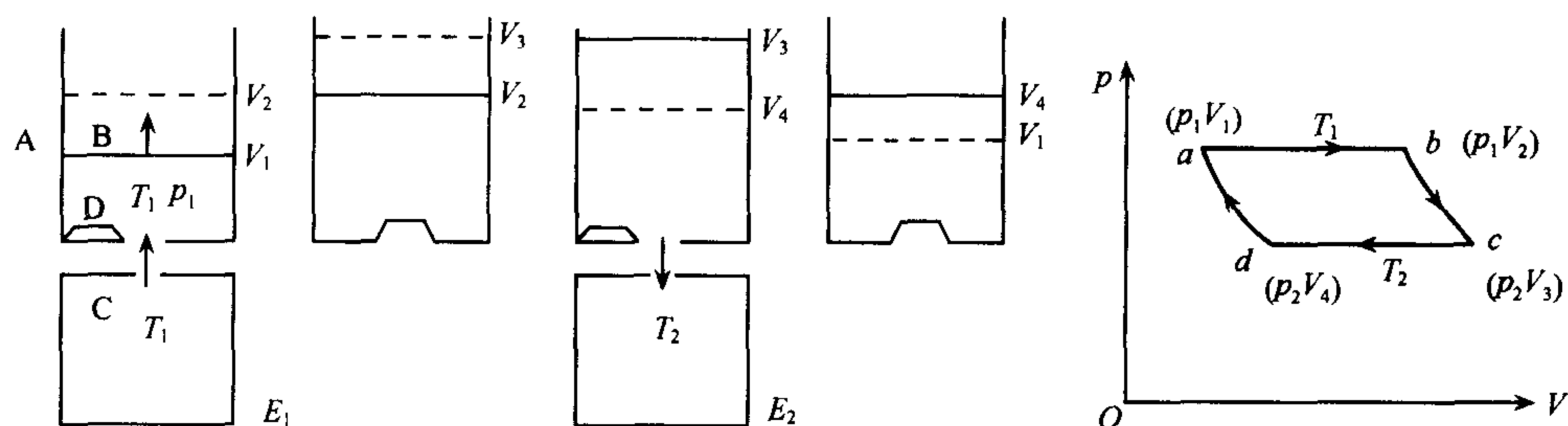


图 2.17

$$W_1 = p_1(V_2 - V_1) = \frac{1}{3}u(T_1)(V_2 - V_1)$$

由于辐射场的体积增加了 V_2-V_1，所以热机气缸内的内能增加了 $\Delta U=u(T_1)(V_2-V_1)$，由热力学第一定律，热机从 E_1 吸收的辐射能为

$$Q_1 = W_1 + \Delta U = \frac{4}{3}u(T_1)(V_2 - V_1)$$

（2）绝热膨胀过程：活门 D 关闭，热机对外作绝热膨胀，体积从 V_2 膨胀到 V_3，气缸内的辐射场温度下降到 T_2，其能量密度和辐射压强分别下降为 $u(T_2)$和 $p_2=\frac{1}{3}u(T_2)$；

（3）等温压缩过程：活门 D 再次打开，气缸体积由 V_3 压缩到 V_4，热机向温度为 T_2 的辐射场放出辐射能；

（4）绝热压缩过程：活门 D 关闭，气缸内的辐射场的体积由 V_4 绝热压缩到 V_1，温度由 T_2 增加到 T_1，完成了一个循环过程.

热机作一个循环后对外做功由四边形 $abcd$ 的面积给出.

现设 T_1 和 T_2 相差一微小温度 $\mathrm{d}T$，V_2 和 V_1 相差一微小体积 $\mathrm{d}V$，则 $abcd$ 为一微卡诺循环，热机对外做功

$$W = \mathrm{d}p\mathrm{d}V = \frac{1}{3}\mathrm{d}u\mathrm{d}V$$

热机从辐射场吸收的辐射能 Q_1 可改写为

$$Q_1 = \frac{4}{3}u(T)\mathrm{d}V$$

由 W 和 Q_1 可得热机的效率

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{\mathrm{d}u}{4u(T)}$$

另一方面由卡诺定理得可逆卡诺热机的效率

$$\eta = \frac{\mathrm{d}T}{T}$$

两式相等，得微分方程

$$\frac{\mathrm{d}u(T)}{u(T)} = 4\,\frac{\mathrm{d}T}{T}$$

对方程积分得辐射场的能量密度

$$u(T) = aT^4$$

即辐射场的能量密度正比于温度 T 的 4 次方，a 为积分常数．由辐射场的辐射通量密度的斯特藩-玻尔兹曼定律 $J=\sigma T^4$，可得 $a=\frac{4\sigma}{c}$，式中 c 为光速，σ 为斯特藩-玻尔兹曼常量．

2.32 一实际致冷机工作在两个恒温热源之间，热源的温度分别为 $T_1=400\text{K}$ 和 $T_2=250\text{K}$．设热机的工质在每个循环中从热源 T_2 吸收热量 $Q_2=500\text{J}$，热源和工质的总熵变 $\Delta S=2.1\text{J/K}$，试求：

(1) 每个循环外界对致冷机所做的功 W 和致冷机的致冷系数 ε；

(2) 若致冷机为可逆机，求每个循环中外界所做的功 W' 和致冷机的致冷系数 ε'；

(3) 实际致冷机和可逆致冷机所消耗的功差 $\Delta W=W-W'$ 转化为高温热源的内能．若再利用这部分能量在热源 T_1 和 T_2 之间装一个不可逆热机，循环后的总熵变 $\Delta S'=0.30\text{J/K}$，则这部分能量对外做功多少？如果装的是可逆热机，对外作的功又为多少？

解 (1) 由致冷机、热源和工质组成的大系统其总熵变 $\Delta S=2.1\text{J/K}$，经一个循环后致冷机和工质都恢复原来状态，熵变为零，故有

$$\Delta S = \Delta S_{\text{热源}} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}$$

由此解得致冷机向热源 T_1 放热 Q_1 为

$$Q_1 = T_1\left(\Delta S + \frac{Q_2}{T_2}\right) = 1640\text{J}$$

外界对致冷机做功

$$W = Q_1 - Q_2 = 1140\text{J}$$

所以，致冷系数

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = 0.439$$

(2) 若致冷机为可逆机，则经过一个循环后大系统的熵变 $\Delta S'=0$，则有

$$\frac{Q_1'}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

致冷机向热源 T_1 放热

$$Q_1' = \frac{T_1}{T_2}Q_2 = 800\text{J}$$

外界对致冷机做功

$$W' = Q_1' - Q_2 = 300\text{J}$$

可逆致冷机的致冷系数

$$\varepsilon' = \frac{Q_2}{W'} = 1.67$$

(3) 设在热源 T_1 和 T_2 之间装一个不可逆热机，经过若干个循环后，从热源 T_1 吸收热量 $Q_1=\Delta W=W-W'=840\text{J}$，向热源 T_2 放热为 Q_2，$\Delta S'=0.30\text{J/K}$，则

$$\Delta S' = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1}$$

解得

$$Q_2 = T_2\left(\Delta S' + \frac{\Delta W}{T_1}\right) = 600\text{J}$$

热机从 T_1 吸热 ΔW,对外做功

$$A = \Delta W - Q_2 = 240\text{J}$$

如果在 T_1 和 T_2 之间装的是可逆机,则

$$\frac{Q_2'}{T_2} - \frac{\Delta W}{T_1} = 0$$

解得

$$Q_2' = \frac{T_2}{T_1}\Delta W = 525\text{J}$$

可逆热机可对外做功

$$A' = \Delta W - Q_2' = 315\text{J}$$

$A' > A$.

二、熵及熵变的计算

2.33　1kg 0℃的水与 100℃的热源接触,当水的温度到达 100℃时:

(1) 水的熵变是多少;

(2) 整个系统的熵变是多少?

(3) 欲使整个系统熵变为零,水应如何从 0℃变到 100℃.

解　此过程是不可逆的,要计算水及整个系统的熵变,必须设想一个初态和终态分别与题中所设过程相同的可逆过程来计算.

(1) 设想一可逆等压过程,水的熵变为

$$\Delta S_{水} = \int_{273}^{373} \frac{mc_{水}\,\mathrm{d}T}{T} = mc_{水}\ln\frac{373}{273}$$

将 $m=1\text{kg}$,$c_{水}=4.18\text{J/g}$ 代入,得 $\Delta S_{水}=1305\text{J/K}$.

(2) 热源的熵变为

$$\Delta S_{热源} = -\frac{|Q_{放}|}{T} = -\frac{1000\times4.18\times100}{373} = -1121(\text{J/K})$$

因此,整个系统的熵变为

$$\Delta S = \Delta S_{水} + \Delta S_{热源} = 184\text{J/K} > 0$$

符合熵增加原理.

(3) 在 0℃与 100℃之间取彼此温度差为无限小的无限多个热源,让水依次与这些温度递增的无限多个热源相接触,由 0℃吸热升温至 100℃,这是一个可逆过程,故 $\Delta S=0$.

2.34　求下列两种状态的熵差:

(1) 温度为 20℃压力为 1atm 的 1g 氮气;

(2) 温度为−196℃,压力为 1atm 的 1g 液氮.

−196℃是氮的沸点,相变潜热是 47.6cal/g,把氮气当作理想气体,其分子量是 28,比热容 $c_p=7.0\text{cal/(mol}\cdot\text{K)}$且与温度无关.

解　1g 氮的摩尔数为

$$n = \frac{1}{28} = 3.57 \times 10^{-2}(\text{mol})$$

理想气体的熵变

$$\Delta S' = nc_p \ln \frac{T_1}{T_2} = 0.33\text{cal/K}$$

式中 $T_1 = 20℃ = 293\text{K}$，$T_2 = -196℃ = 77\text{K}$，相变过程中的熵变

$$\Delta S'' = n\frac{L}{T_2} = 0.62\text{cal/K}$$

故

$$\Delta S = \Delta S' + \Delta S'' = 0.95\text{cal/K}$$

2.35　一克原子的银在等容下从 0℃加温到 30℃，试计算其熵变. 在此温度区间内 c_v 可看作常数，其值约为 5.8cal/(mol · K).

解　熵变

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v \mathrm{d}T}{T} = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} = 5.85 \ln \frac{30 + 273}{273} \approx 0.61(\text{cal/K})$$

2.36　$n = 0.081\text{K} \cdot \text{mol}$ 的 He 气初始温度为 27℃，压强为 $2 \times 10^5 \text{N/m}^2$，然后经历了过程 $A \to B \to C$（图 2.18）. 对 He

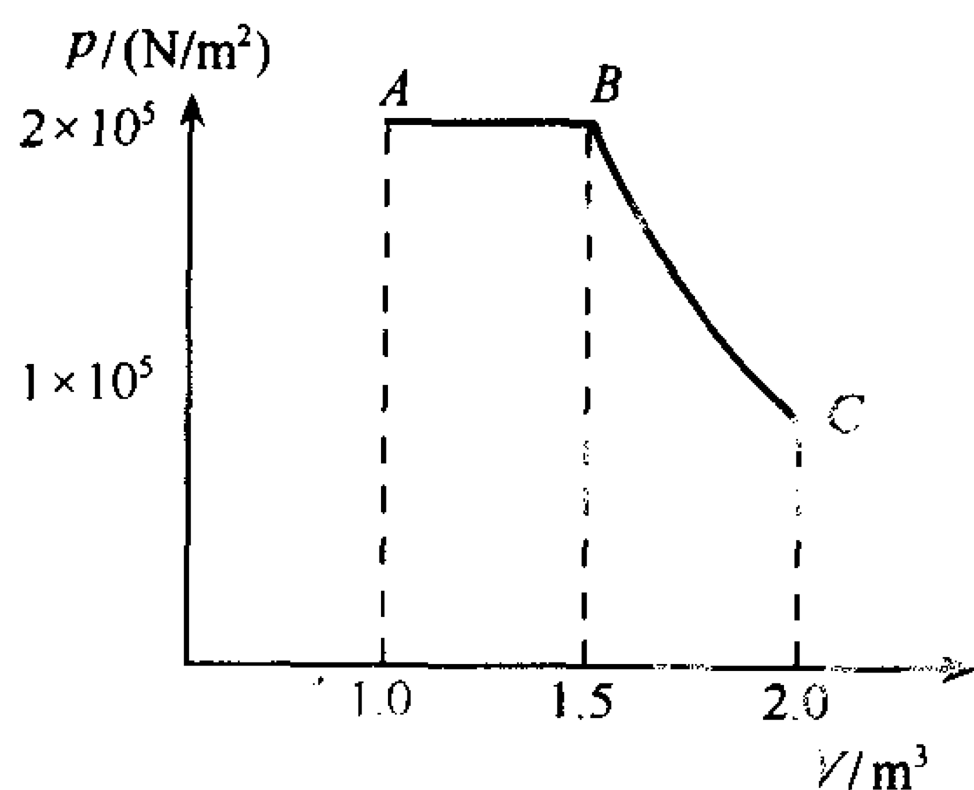


图 2.18

$$c_v = \frac{3}{2}R, \quad c_p = \frac{5}{2}R$$

假定它满足理想气体规律.

(1) 在 $A \to B$ 的等压膨胀过程中对外做功多少?

(2) 在 $A \to B$ 中 He 的内能改变多少?

(3) 如果 $B \to C$ 是绝热的，求其熵变及终压强.

解　(1) $A \to B$，对外做功

$$W = p_A(V_B - V_A) = 1.0 \times 10^5 \text{J}$$

(2) $A \to B$，内能增加

$$\Delta U = nc_v \Delta T = \frac{c_v p}{R}(V_B - V_A) = \frac{3}{2}W = 1.5 \times 10^5 \text{J}$$

(3) $B \to C$，理想气体绝热过程满足方程

$$pV^\gamma = \text{常数}. \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}$$

即 $p_B V_B^\gamma = p_C V_C^\gamma$，得 $p_C = \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^\gamma p_B = 1.24 \times 10^5 \text{N/m}^2$. 在可逆绝热膨胀过程中，熵变 $\Delta S = 0$，或具体计算如下：

$$\Delta S = nc_v \ln \frac{T_C}{T_B} + nR \ln \frac{V_C}{V_B} = nc_v \ln \frac{T_C V_C^{\gamma-1}}{T_B V_B^{\gamma-1}} = 0$$

2.37　1mol 理想气体经历了体积从 V_1 到 $2V_1$ 的可逆等温膨胀过程，问：

(1) 气体的熵变是多少?

(2) 整个体系的总熵变是多少？如假定同样的膨胀为自由膨胀，上述结果又如何.

解　(1) 等温膨胀过程，系统对外做功为

$$W = \int_{V_1}^{2V_1} p\mathrm{d}V = RT\int_{V_1}^{2V_1} \frac{\mathrm{d}V}{V} = RT\ln 2$$

由于此过程内能不变，这些功都由从外界吸热来提供，因此气体的熵增加为

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{W}{T} = R\ln 2$$

(2) 热源的熵变 $\Delta S_2 = -\Delta S_1$，因此整个体系的总熵变为

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

若是自由膨胀过程，体系内能不变，因而体系终态与等温过程的终态一样，故熵变也一样. 这时，由于热源的状态没有变化，因而其熵不变. 因此整个系统的熵变为 $\Delta S = R\ln 2$.

2.38　N 个原子的理想气体储在具有绝热壁的圆柱形容器中，其一端由活塞封口. 初始体积 V_1，初始温度 T_1（图 2.19）.

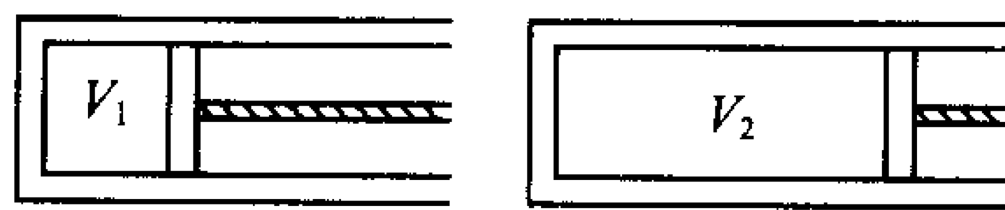


图 2.19

(1) 如果拉开活塞使气体体积由 V_1 瞬间增到 V_2，求出温度、压力和熵的变化；

(2) 怎样迅速地拉开活塞才能使上面求得的表达式正确？

解　(1) 活塞在外力作用下快速运动，气体不对外做功，又因器壁绝热，因此气体的内能不变，$\mathrm{d}U = 0$. 理想气体的内能仅为温度 T 的函数，故活塞拉开前后的温度不变，$T_2 = T_1$. 压强与体积成反比变化 $p_2/p_1 = V_1/V_2$. 熵增为

$$S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p}{T}\mathrm{d}V = Nk\ln\frac{V_2}{V_1}$$

(2) 活塞运动速度 v 须远大于气体分子的平均速率 $\bar{v}$，即 $v \gg \bar{v} = (8kT_1/\pi m)^{1/2}$.

2.39　一圆柱形容器（图 2.20）中含有一在压强 p、体积 V、温度 T，内能 U 及熵 S 处于热力学平衡的理想气体. 此柱形容器的周围是一个相同温度 T 的大热源. 器壁和活塞或是完全导热或是完全绝热. 活塞的移动产生体积的微小变化 $\pm\Delta V$. “慢”或“快”意即在体积变化的过程中，活塞的速度远小于或远大于温度 T 时的分子速度. 对下列五个过程，指出各量的变化（在再次达到平衡后）是正、是负还是零.

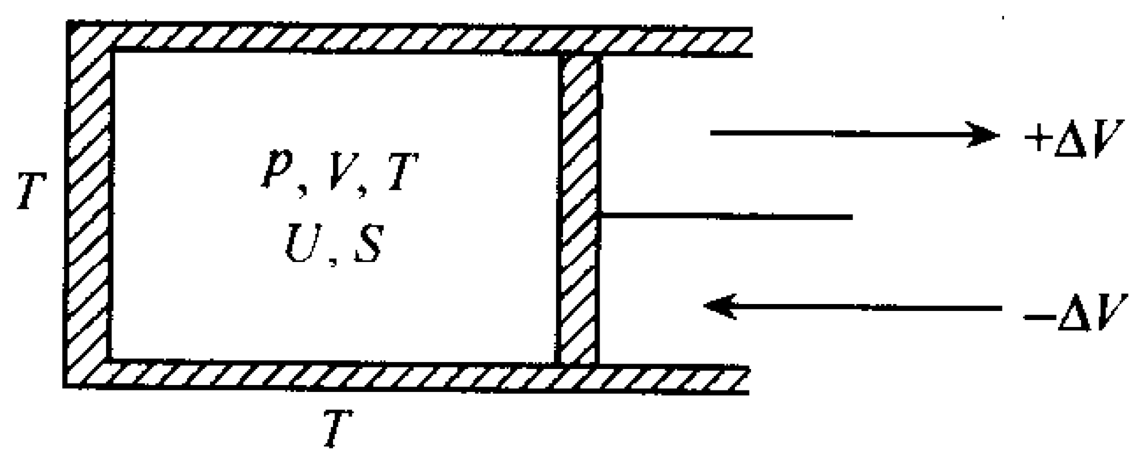


图 2.20

(1) $(+\Delta V)$（慢）（导热）

(2) $(+\Delta V)$（慢）（绝热）

(3) $(+\Delta V)$（快）（绝热）

(4) $(+\Delta V)$（快）（导热）

(5) $(-\Delta V)$（快）（导热）

ΔT	ΔU	ΔS	Δp

解　(1) 等温膨胀过程，$\Delta T = 0$，$\Delta U = 0$

$$\Delta S = R\frac{\Delta V}{V} > 0, \quad \Delta p = -\frac{p}{V}\Delta V < 0$$

(2) 绝热膨胀过程，$\Delta Q = 0$. 由于过程进行得很慢，因而可看作是准静态可逆过程，有 $\Delta S = 0$. 绝热过程满足方程 $pV^{\gamma}=$常数. V 增加时，p 减小，即 $\Delta p<0$. 体系对外做功，内能减少，$\Delta U<0$，亦即 $\Delta T<0$.

(3) 此过程相当于理想气体绝热自由膨胀过程，因而，$\Delta S>0$，$\Delta U=0$，$\Delta T=0$，$\Delta p<0$.

(4) 结果与等温自由膨胀过程相同，因而 $\Delta T=0$，$\Delta U=0$，$\Delta S>0$，$\Delta p<0$.

(5) 与等温压缩过程结果相同，有 $\Delta T=0$，$\Delta U=0$，$\Delta p>0$，$\Delta S<0$.

综上所述，得

	ΔT	ΔU	ΔS	Δp
1	0	0	+	−
2	−	−	0	−
3	0	0	+	−
4	0	0	+	−
5	0	0	−	+

2.40　一个绝热盒子被隔膜隔成两部分（体积分别为 V_1，V_2），其中一部分充有温度 T 的理想气体；另一部分是空的（真空）. 膜突然移走，气体充满整个盒子达到热平衡（图 2.21）.

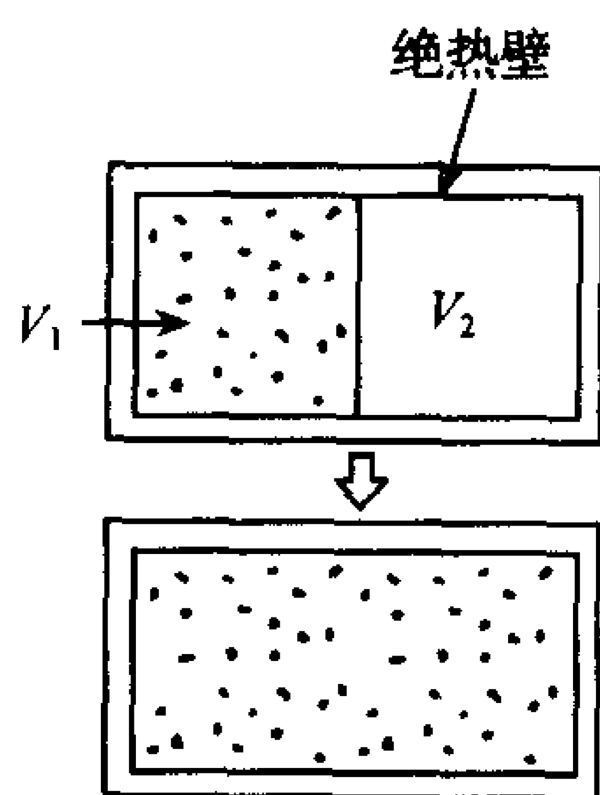


图 2.21

(1) 气体的最终温度 T_f 是多少？

(2) 证明气体膨胀过程是不可逆的.

解　(1) 自由膨胀气体不对外做功，又无热量输入，因此内能不变，$\mathrm{d}U=0$. 理想气体的内能仅为温度的函数，故在这个过程中温度不变，即

$$T_f = T$$

(2) 自由膨胀前后的熵的变化，可假想一个准静态等温膨胀过程计算. 在这个过程中，有

$$\mathrm{d}S = \frac{p}{T}\mathrm{d}V, \quad pV = NkT$$

$$S_f - S = \int \mathrm{d}S = \int_{V_1}^{V_1+V_2}\frac{p}{T}\mathrm{d}V = Nk\ln\frac{V_1+V_2}{V_1} > 0$$

气体的熵增加. 因此，气体自由膨胀过程是不可逆的.

2.41　有一均匀导热棒，长为 L，横截面 A，密度 ρ，定压比热容为 c_p. 将棒一端与温度 T_H 的热源接触，另一端与温度 T_C 的冷源相接，使棒中产生不均匀温度分布. 将棒撤离冷热源，同时保证绝热和等压. 试证明：棒的熵改变为

$$\Delta S = c_p\left(1 + \ln T_f + \frac{T_C}{T_H - T_C}\ln T_C - \frac{T_H}{T_H - T_C}\ln T_H\right)$$

$$c_p = c_p\rho AL,\quad T_f = \frac{T_H + T_C}{2}$$

证　棒内的温度梯度为$\frac{T_H-T_C}{L}$,距 T_C 端为 x 长的截面处的温度为 $T_x=T_C+(T_H-T_C)x/L$. 撤离热源过程绝热,故有$\int_0^L \rho c_p[T(x)-T_f]\mathrm{d}x=0$,由此求出终态温度 $T_f=(T_H+T_C)/2$. 因 $c_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$,故

$$\Delta S = c_p\rho A\int_0^L \mathrm{d}x\int_{T_x}^{(T_H+T_C)/2}\frac{\mathrm{d}T}{T} = c_p\left[1 + \ln T_f + \frac{T_C}{T_H - T_C}\ln T_C - \frac{T_H}{T_H - T_C}\ln T_H\right]$$

其中

$$c_p = c_p\rho AL$$

注:求积分时用了如下的积分公式:

$$\int \ln x\mathrm{d}x = x(\ln x - 1) + C$$

2.42　0.1mol 氦和 0.2mol 氮的混合气体,初始温度为 $T=300\mathrm{K}$,体积为 4L,证明当混合气被绝热压缩时,其温度和压力变化可以用某种混合比 γ 来描述,当体积缩小 1% 时,求温度和压力之变化. 已知氦气和氮气的比热比分别为 $\gamma_1=5/3$,$\gamma_2=7/5$.

解　理想气体的熵变公式

$$\Delta S = nc_v\ln\frac{T_f}{T_i} + nR\ln\frac{V_f}{V_i}$$

其中,n 为摩尔数,脚标 i 和 f 表示初态和终态. 在绝热过程中,氦气和氮气的总熵变应为零,即 $\Delta S_1+\Delta S_2=0$. 其中

$$\Delta S_j = n_jc_{Vj}\ln\frac{T_f}{T_i} + n_jR\ln\frac{V_f}{V_i},\qquad j = 1,2$$

由此解得

$$T_f = T_i\left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\frac{(n_1+n_2)R}{n_1c_{V1}+n_2c_{V2}}}$$

再用理想气体状态方程,有

$$p_f = p_i\left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma}$$

其中,

$$\gamma=\frac{n_1c_{p1}+n_2c_{p2}}{n_1c_{V1}+n_2c_{V2}},\qquad c_{pj}=c_{Vj}+R$$

氦是单原子分子 $c_{V1}=\frac{3}{2}R$,$c_{p1}=\frac{5}{2}R$;氮是双原子分子,$c_{V2}=\frac{5}{2}R$,$c_{p2}=\frac{7}{2}R$,于是 $\gamma=1.46$. 当 $V_f=0.99V_i$ 时,得

$$T_f = 1.005T_i = 301\mathrm{K}$$

$$p_f = 1.015p_i = 1.015\,\frac{nRT_i}{V_i} = 1.9 \times 10^5\text{N/m}^2$$

式中，$n=n_1+n_2=0.3\text{mol}$，$R=8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

2.43 考虑两种把两理想气体混合的方法. 第一种方法：把一个孤立绝热的容器分成两部分，分别盛入理想气体 A 和 B（如图 2.22(a)），然后打开隔板使之混合；第二种方法：如图 2.22(b)所示，隔板是两个紧靠的半透膜，把 A、B 两种气体隔开，与气体 A 相接的半透膜只能透过气体 A 的分子，另一个半透膜只能透过气体 B 的分子，现把两个半透膜拉开使二气体在中间混合，整个过程保持温度为 T（与热库接触）.

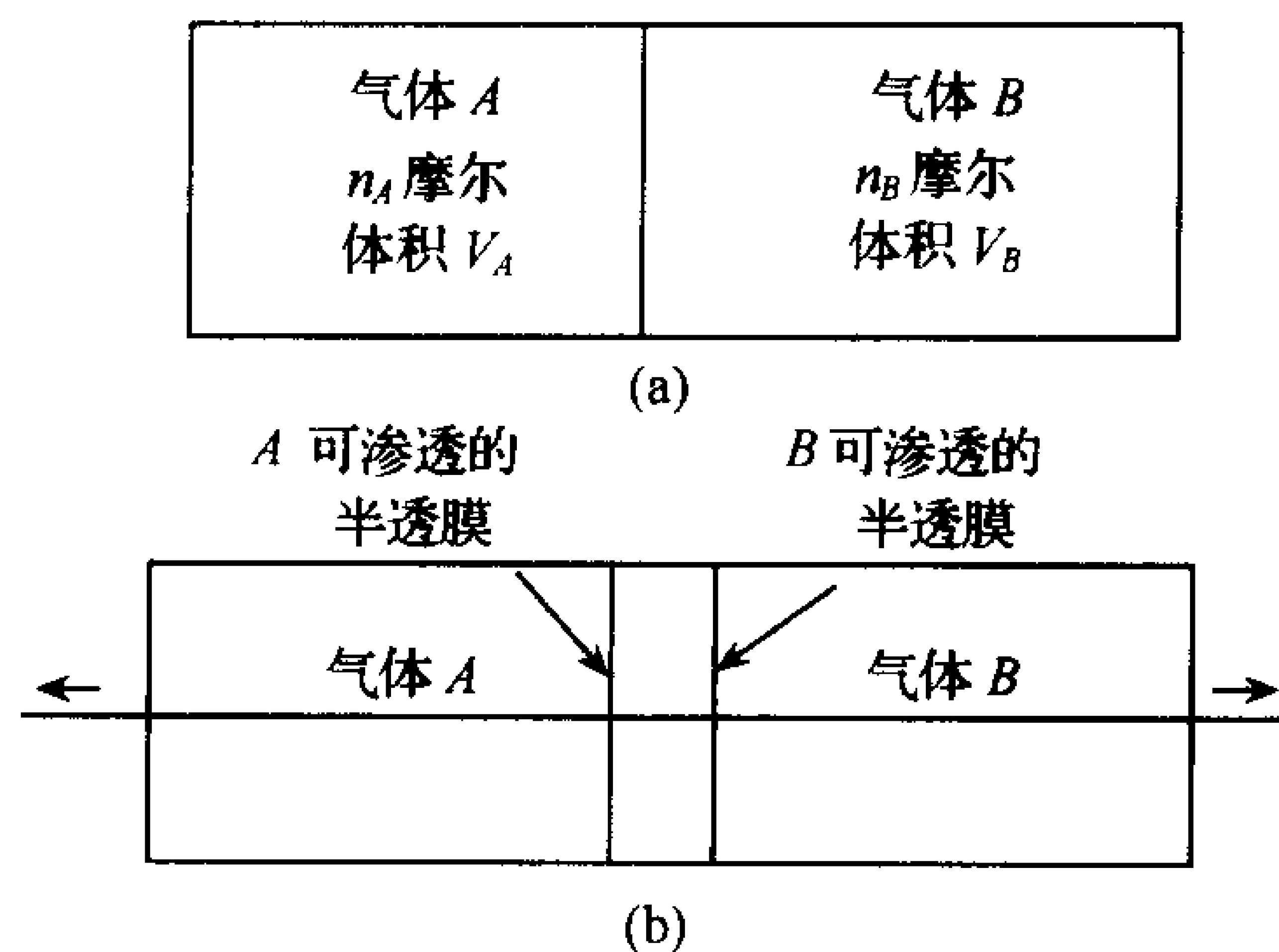


图 2.22

(1) 求第二种情形下熵的改变；

(2) 求第一种情形下熵的改变；

(3) 问题(1)中热库熵的改变是多少？

解 (1) 因为过程是等温可逆的，我们有

$$\Delta S = \int \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \frac{1}{T}\left(\int_{V_A}^{V_A+V_B} p_A \mathrm{d}V + \int_{V_A}^{V_A+V_B} p_B \mathrm{d}V\right) = R\left(n_A \ln \frac{V_A+V_B}{V_A} + n_B \ln \frac{V_A+V_B}{V_B}\right)$$

其中用到了状态方程 $pV=nRT$.

(2) 由于能量守恒，又理想气体的内能只与温度有关，所以初末态温度不变. 此时的初末态与(1)的初末态完全相同. 熵是一个态函数，故 ΔS 与(1)相同.

(3) 因为(1)中 A 和 B 气体的混合为可逆绝热过程，容器内气体和热库构成一个孤立系统，其总熵 $\Delta S=\Delta S_{热库}+\Delta S=0$，故 $\Delta S_{热库}=-\Delta S$，ΔS 由(1)所给出.

2.44 圆柱形容器内有一无摩擦活塞，活塞是由仅可通过水的半透膜构成，活塞的一边是体积为 V 的 N 摩尔水，另一边是体积为 V' 的稀薄盐(NaCl)溶液，含有 n 摩尔盐和 N' 摩尔水. 整个系统与温度为 T 的热源接触.

(1) 求盐溶液中混合熵；

(2) 如果盐溶液中的水加倍，求移动活塞所做的功；

(3) 求作为溶液体积的函数的活塞上的压力 p.

解 (1) 混合熵，即等温等压混合后的熵增加量. 对 N' 摩尔水的熵增加

$$\Delta S_{水} = -N'R\ln x_{水}$$

n 摩尔盐的熵增加

$$\Delta S_{盐} = -nR\ln x_{盐}$$

其中 $x_{水}=\dfrac{N'}{n+N'}$，$x_{盐}=\dfrac{n}{n+N'}$ 分别为水和盐的摩尔浓度. 故混合熵为

$$\Delta S = -N'R\ln\frac{N'}{N'+n} - nR\ln\frac{n}{N'+n}$$

(2) 稀溶液的渗透压 π 遵循如下方程：

$$\pi V' = nRT（范霍夫定律）$$

当盐溶液体积加倍时，移动活塞做功为

$$W = \int_{V'}^{2V'} \pi \mathrm{d}V' = \int_{V'}^{2V'} \frac{nRT}{V'}\mathrm{d}V' = nRT\ln 2$$

(3) $\pi = nRT/V'$. 渗透压，即两边的压力差，是膜所受的有效压力.

2.45 (1) 在宇宙大爆炸理论中，初始局限于小区域的辐射能量以球对称方式绝热膨胀，随着膨胀，辐射冷却. 仅仅基于热力学的考虑，推导出温度 T 和辐射球半径 R 的关系.

(2) 用温度 T，体积 V 和常数 k、$\hbar$、c 表示出光子气体的总熵.

解 (1) 膨胀视为准静态过程，故有 $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$. 利用绝热条件 $\mathrm{d}S = 0$，辐射的物态方程 $p = \frac{1}{3} \cdot \frac{U}{V}$，黑体辐射能密度 $u = \frac{U}{V} = aT^4$，可得 $\mathrm{d}U/U = -\frac{1}{3}\mathrm{d}V/V$. 因而有 $U \propto V^{-1/3}$，及 $T^4 \propto V^{-4/3} \propto R^{-4}$. 这样 $T \propto R^{-1}$，即 $RT =$ 常数.

(2) $\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U}{T} + \frac{p}{T}\mathrm{d}V = V\mathrm{d}u/T + \frac{4}{3}u\mathrm{d}V/T = \mathrm{d}\left(\frac{4}{3}aT^3V\right)$，因而 $S = \frac{4}{3}aT^3V$. 由量纲分析可知 $a \approx k^4/(\hbar c)^3$. 实际上，由统计物理得 $a = \frac{\pi^2}{15}\frac{k^4}{(\hbar c)^3}$，故 $S = \frac{4\pi^2}{45}\frac{k^4}{(\hbar c)^3}T^3V$.

2.46 (1) 一个体积保持不变的系统与一个温度为 T_f 的热源相接触，如果系统的初始温度为 T_i，计算热源加系统的总熵变 ΔS，这里可假定系统的比热 c_v 与温度无关.

(2) 现在假定此系统依次与 N 个热源 $T_i + \Delta T, T_i + 2\Delta T, \cdots, T_f - \Delta T, T_f$ 接触而使其温度变为 T_f，这里 $N\Delta T = T_f - T_i$，证明在极限 $N \to \infty, \Delta T \to 0, N\Delta T = T_f - T_i$ 保持不变的情况下，系统加热源的总熵变为零.

(3) 借助热力学第二定律说明(1)与(2)之间的差别.

解 (1) 系统的熵变为

$$\Delta S_1 = \int_{T_i}^{T_f} \frac{Mc_v \mathrm{d}T}{T} = Mc_v \ln \frac{T_f}{T_i}$$

系统从热源吸收的热量

$$Q = Mc_v(T_f - T_i)$$

热源的熵变为

$$\Delta S_2 = -\frac{Q}{T_f} = Mc_v \frac{T_i - T_f}{T_f}$$

系统加热源的总熵变为

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Mc_v\left(\ln \frac{T_f}{T_i} + \frac{T_i - T_f}{T_f}\right)$$

(2)

$$\Delta S = \lim_{\substack{\Delta T \to 0 \\ N \to \infty}} \sum_{n=0}^{N-1} \Delta S_n$$

其中

$$\Delta S_n = Mc_v\left(\ln \frac{T_i + (n+1)\Delta T}{T_i + n\Delta T} - \frac{\Delta T}{T_i + (n+1)\Delta T}\right)$$

为第 $n+1$ 次接触时的熵变. 因此在 $N \to \infty, \Delta T \to 0$ 的极限下，上述求和可写成积分形式

$$\Delta S = Mc_v\left(\ln\frac{T_f}{T_i} - \int_{T_i}^{T_f}\frac{dT}{T}\right) = 0$$

(3) 函数 $f(x)=x-\ln x-1$ 对 $x>0$ 及 $x\neq 1$ 有 $f(x)>0$. 即 $x=1$ 时，$f(1)=0$ 为 $f(x)$的极小值. 因此(1)中 $\Delta S=Mc_v f\left(\frac{T_i}{T_f}\right)>0$，即熵增加，由热力学第二定律知此过程是不可逆的. 而对于过程(2)，$\Delta S=0$，过程是可逆的.

2.47 水的比热近似看成 1cal/(g·K)，且与温度无关，其中 1cal=4.18J.

(1) 用热量 Q、熵 S、温度 T 来定义一物质的定压比热容；

(2) 1kg 0℃的水突然与 100℃的热库接触，当水已达到 100℃时，求水的熵变、热库的熵变、整个系统的熵变；

(3) 如果 0℃ 1kg 的水先与 50℃的热库接触，平衡后再与 100℃的热库接触，求整个系统的熵变；

(4) 如何才能把水从 0℃加热到 100℃而整个系统熵增加可以忽略不计？

解 (1) $c_p=\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$

(2) 水的熵变为

$$\Delta S_1 = m\int_{T_1}^{T_2}\frac{c_p}{T}dT = mc_p\ln\frac{T_2}{T_1} = 0.312\text{kcal/K}$$

式中，$m=1\text{kg}$，$c_p=1\text{cal/(g·K)}$，$T_1=273\text{K}$，$T_2=373\text{K}$. 热库的熵变为

$$\Delta S_2 = -\frac{mc_p(T_2-T_1)}{T_2} = -0.268\text{kcal/K}$$

$$\Delta S = 0.044\text{kcal/K}$$

(3) 这过程中水的熵变仍然是 $\Delta S_1'=0.312\text{kcal/K}$. 而热库的熵变为

$$\Delta S_2' = -\frac{1\times(50-0)}{273+50} - \frac{1\times(100-50)}{273+100} = -0.289(\text{kcal/K})$$

$$\Delta S' = \Delta S_1' + \Delta S_2' = 0.023\text{kcal/K}$$

(4) 把 0～100℃的温度范围分成 N 等分，$N\gg 1$，每个温度分值上都有一热库，让水从低到高依次与它们接触，使传热过程接近准静态过程即可.

2.48 一个热容量 c_p 为常数、温度为 T_i 的物体，与温度为 T_f 的热源在定压下接触而达到平衡. 求总熵变并证明无论$(T_f-T_i)/T_f$ 的符号怎样它总是正的.

解 假定 $T_i\neq T_f$(因为 $T_i=T_f$ 时熵变必为零). 物体的熵变为

$$\Delta S_1 = \int_{T_i}^{T_f}\frac{c_p dT}{T} = c_p\ln\frac{T_f}{T_i}$$

热源的熵变为

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta Q}{T_f} = \frac{c_p(T_i-T_f)}{T_f}$$

因此总熵变为

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = c_p\left(\frac{T_i}{T_f} - 1 + \ln\frac{T_f}{T_i}\right)$$

当 $x>0$，$x\neq 1$ 时，函数 $f(x)=x-1-\ln x>0$，由此可知

$$\Delta S = c_p f\left(\frac{T_i}{T_f}\right) > 0$$

2.49　1mol 范德瓦耳斯气体向真空自由膨胀，其体积从 V_1 增加到 $2V_1$，气体的初始温度为 T_1，求气体的熵变，设气体的摩尔定容比热容为 c_v 为常数.

解　气体的真空自由膨胀是一个不可逆过程，气体的熵增加. 把熵 S 作为 T、V 的函数，初末态的温度和体积分别为 (T_1, V_1) 和 $(T_2, 2V_1)$，末态温度 T_2 可由自由膨胀时气体内能不变的条件得到. 内能的微分为

$$\mathrm{d}u = c_v \mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V$$

由范德瓦耳斯方程

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

得

$$\mathrm{d}u = c_v \mathrm{d}T + \frac{a}{V^2}\mathrm{d}V$$

积分得

$$\Delta u = c_v(T_2 - T_1) - \frac{a}{2V_1} + \frac{a}{V_1} = 0$$

解得

$$T_2 = T_1 - \frac{a}{2c_v V_1}$$

为了计算气体的熵变，把初末态 (T_1, V_1) 和 $(T_2, 2V_1)$ 用一个可逆过程联系起来.

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}u + \frac{p}{T}\mathrm{d}V = c_v\frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{R}{V-b}\mathrm{d}V$$

对上式积分得气体的熵变

$$\Delta S = c_v\int_{T_1}^{T_2}\frac{\mathrm{d}T}{T} + \int_{V_1}^{2V_1}\frac{R}{V-b}\mathrm{d}V = c_v\ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{2V_1-b}{V_1-b}$$

$$= c_v\ln\left(1 - \frac{a}{2V_1 c_v T_1}\right) + R\ln\frac{2V_1-b}{V_1-b}$$

对于理想气体的自由膨胀，$a=0, b=0$，得

$$\Delta S = R\ln 2$$

这正是我们熟知的结果.

2.50　在一个较大的温度范围内，固体的物态方程可表示为 $V=V_0[1+3\alpha T-\kappa p]$，式中 α 为线膨胀系数，κ 为等温压缩系数，若 V_0, α, κ, c_v 均为常数，证明：

(1) $u=u_0+c_v(T-T_0)+\dfrac{1}{2\kappa V_0}(V-V_0)^2$

(2) $S=S_0+c_v\ln\dfrac{T}{T_0}+\dfrac{3\alpha}{\kappa}(V-V_0)$

(3) $c_p=c_v+\dfrac{9\alpha^2 TV_0}{\kappa}$

解　(1) 选取 T, V 作为状态参量，利用状态方程 $V=V_0[1+3\alpha T-\kappa p]$，得

$$du = c_v dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV = c_v dT + \frac{V - V_0}{\kappa V_0}dV$$

若令 $u_0=u(T_0,V_0)$，则对上式从(T_0,V_0)到(T,V)积分得

$$u = u_0 + c_v(T - T_0) + \frac{1}{2\kappa V_0}(V - V_0)^2$$

(2) $S=S(T,V)$

$$dS = \frac{1}{T}du + \frac{p}{T}dV = \frac{c_v}{T}dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = \frac{c_v}{T}dT + \frac{3\alpha}{\kappa}dV$$

令 $S_0=S(T_0,V_0)$，对 dS 从(T_0,V_0)到(T,V)积分得

$$S = S_0 + c_v \ln\frac{T}{T_0} + \frac{3\alpha}{\kappa}(V - V_0)$$

(3)

$$c_p - c_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{9\alpha^2 T V_0}{\kappa}$$

2.51　一根均匀的铜杆，质量 $m=1.0\text{kg}$，定压比热容 $c_p=385\text{J/(kg·K)}$. 在初始时刻，杆的左端温度为 $T_1=400\text{K}$，右端温度为 $T_2=300\text{K}$，杆的侧表面与外界绝热. 试分别计算杆在下列四种情形下的熵的增量和在(1)、(2)中热源的熵增量.

(1) 杆的左端与 $T_1=400\text{K}$ 的热源接触，右端绝热，使杆达到热平衡；

(2) 杆的右端与 $T_2=300\text{K}$ 的热源接触，左端绝热，使杆达到热平衡；

(3) 杆的两端分别与 T_1 和 T_2 两个热源接触而导热；

(4) 使杆的两端与外界绝热，并达到热平衡.

解　(1) 设杆的长度为 l，杆的线密度 $\rho=\frac{m}{l}$，杆的初始温度分布为

$$T_i(x) = 400 - \frac{100}{l}x$$

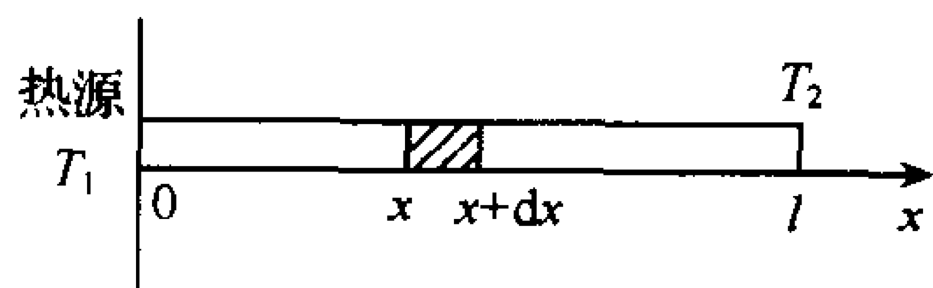


图 2.23

坐标 x 的选取见图 2.23. 杆的末态温度 $T_f=T_1=400\text{K}$.

在杆上 x 处取一小段 dx，它的质量 $dm=\rho dx$，它的熵增量 $dS(x)$为

$$dS(x) = \int_{T_i(x)}^{T_1}\frac{c_p dm dT}{T} = \rho c_p dx \ln\frac{T_1}{T_i(x)}$$

整个杆的熵增加可由 dS 积分得到

$$\Delta S_{杆} = \int dS = \frac{m}{l}c_p\int_0^l\left[\ln T_1 - \ln\left(T_1 - \frac{100}{l}x\right)\right]dx$$

$$= \frac{m}{l}c_p\left\{l\ln T_1 + \frac{l}{100}\left[\left(T_1 - \frac{100}{l}x\right)\left(\ln\left(T_1 - \frac{100}{l}x\right) - 1\right)\right]_0^l\right\}$$

$$= mc_p\left\{\ln T_1 + \frac{1}{100}\left[(T_1 - 100)\ln(T_1 - 100) - T_1\ln T_1 + 100\right]\right\}$$

$$= 385 \times \left\{\ln 400 + \frac{1}{100}\left[300\ln 300 - 400\ln 400 + 100\right]\right\}$$

$$= 52.7(\mathrm{J/K})$$

$\mathrm{d}x$ 段杆吸收的热量 $\mathrm{d}Q(x)$ 为

$$\mathrm{d}Q(x) = \int_{T_\mathrm{i}(x)}^{T_1} c_\mathrm{p}\mathrm{d}m\mathrm{d}T = \rho c_\mathrm{p}(T_1 - T_\mathrm{i}(x))\mathrm{d}x$$

整个杆吸收的热量为上式对 x 从 0 到 l 的积分，

$$Q = \int \mathrm{d}Q = \frac{m}{l}c_\mathrm{p}\int_0^l \frac{100}{l}x\mathrm{d}x = 50mc_\mathrm{p} = 1.925 \times 10^4\mathrm{J}$$

热源的温度 $T_1=400\mathrm{K}$，放出热量为 Q，所以热源的熵增加为

$$\Delta S_{热源} = -\frac{Q}{T_1} = -48.1\mathrm{J/K}$$

负号表示热源放出热量，熵减小. 杆和热源组成一个绝热系统，其熵变

$$\Delta S = \Delta S_{杆} + \Delta S_{热源} = 4.6\mathrm{J/K}$$

$\Delta S>0$，符合熵增加原理.

（2）若杆的 $x=0$ 端初始温度为 T_1，杆的 $x=l$ 端与热源 T_2 接触，则杆的末态温度 $T_\mathrm{f}=T_2=300\mathrm{K}$. 与(a)相类似，$\mathrm{d}x$ 段杆的熵增

$$\mathrm{d}S(x) = \int_{T_\mathrm{i}(x)}^{T_2} \frac{c_\mathrm{p}\mathrm{d}m\mathrm{d}T}{T} = \rho c_\mathrm{p}\mathrm{d}x\ln\frac{T_2}{T_\mathrm{i}(x)}$$

对 x 从 0 到 l 积分，得到整个杆的熵增加

$$\begin{aligned}\Delta S_{杆} &= \int \mathrm{d}S(x) = \frac{mc_\mathrm{p}}{l}\int_0^l\left[\ln T_2 - \ln\left(T_1 - \frac{100}{l}x\right)\right]\mathrm{d}x \\ &= mc_\mathrm{p}\left\{\ln T_2 + \frac{1}{100}[300\ln 300 - 400\ln 400 + 100]\right\} \\ &= -58(\mathrm{J/K})\end{aligned}$$

杆放出的热量

$$Q = mc_\mathrm{p}\frac{T_1 - T_2}{2} = 385 \times 50 = 1.925 \times 10^4(\mathrm{J})$$

热源的温度为 $T_2=300\mathrm{K}$，吸收热量 Q，熵增加为

$$\Delta S_{热源} = \frac{Q}{T_2} = 64.2\mathrm{J/K}$$

杆和热源组成的系统的总熵增量

$$\Delta S = \Delta S_{杆} + \Delta S_{热源} = 6.2\mathrm{J/K}$$

$\Delta S>0$，也符合熵增加原理.

（3）初始时刻杆处在定态，以后杆的状态保持不变，热量从高温热源 T_1 流向低温热源 T_2. 杆的熵不变，即

$$\Delta S_{杆} = 0$$

若有热量 Q 从 T_1 流向 T_2，则热源的熵增加

$$\Delta S_{热源} = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} = Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

杆和热源的总熵变

$$\Delta S = \Delta S_{杆} + \Delta S_{热源} = Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) > 0$$

也符合熵增加原理.

(4) 杆两端的初始温度分别为 T_1 和 T_2，杆是一个绝热系统，达到热平衡时，杆的末态的温度 $T_f = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$，在 x 处 dx 一小段杆的熵增加

$$dS_x = \int_{T_i(x)}^{T_f} \frac{c_p dm dT}{T} = \frac{m}{l} c_p dx \ln \frac{T_f}{T_i(x)}$$

整个杆的熵增量

$$\begin{aligned}\Delta S_{杆} &= \int dS = \frac{m}{l} c_p \int_0^l \left[\ln \frac{T_1 + T_2}{2} - \ln\left(T_1 - \frac{T_1 - T_2}{l} x\right)\right] dx \\ &= mc_p \left\{\ln \frac{T_1 + T_2}{2} + \frac{1}{T_1 - T_2}[T_2(\ln T_2 - 1) - T_1(\ln T_1 - 1)]\right\} \\ &= mc_p \left\{\ln \frac{T_1 + T_2}{2} + \frac{1}{T_1 - T_2}[T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1] + 1\right\} \\ &= 1.32 \text{J/K}\end{aligned}$$

$\Delta S_{杆} > 0$，也符合熵增加原理.

2.52　某物质的内能只是温度的函数，线膨胀系数 α 为常数，且 $\alpha \ll 1$. 其定容热容量 $c_V = bT^3$，求在恒压下，温度由 T_0 变到 T 时该物质的熵变.

解　在定压下，该物质的体积 V 只是温度 T 的函数，

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT = \alpha_{体} V dT \approx 3\alpha V_0 dT$$

上式中已经令体膨胀系数 $\alpha_{体} \approx 3\alpha$，且由于 $\alpha \ll 1$，所以 $V \approx V_0$. 由热力学基本方程

$$dS = \frac{c_V}{T} dT + \frac{p}{T} dV = bT^2 dT + 3\alpha V_0 p \frac{dT}{T}$$

在恒压下，对上式积分得

$$\Delta S = \int_{T_0}^{T} \left(bT^2 dT + 3\alpha V_0 p \frac{dT}{T}\right) = \frac{b}{3}(T^3 - T_0^3) + 3\alpha p V_0 \ln \frac{T}{T_0}$$

2.53　一绝热系统由弹簧和悬挂在弹簧上的质量为 m 的质点组成，弹簧的弹性系数为 k，其质量可以忽略. 开始时将质点移到离开平衡位置距离为 A 处，然后静止释放，开始振动，由于阻尼的作用，质点最后达到静止. 问宇宙的熵变化多少？

解　由于系统绝热，所以外界的熵不变，即

$$\Delta S_{外界} = 0$$

对于由弹簧和质量为 m 的质点组成的系统，开始时具有势能 $\frac{1}{2}kA^2$，系统由振动变成静止，其机械能逐渐转化为热能，系统的温度从 T_0 上升到 T，设系统的比热容为 c，由能量守恒定律得

$$\frac{1}{2}kA^2 = mc(T - T_0)$$

解得

$$T = T_0 + \frac{kA^2}{2mc}$$

系统的熵变

$$\Delta S_{系统} = \int_{T_0}^{T} \frac{mc\mathrm{d}T}{T} = mc\ln\frac{T}{T_0} = mc\ln\left(1 + \frac{kA^2}{2mcT_0}\right)$$

宇宙的熵变

$$\Delta S_{宇宙} = \Delta S_{外界} + \Delta S_{系统} = \Delta S_{系统} = mc\ln\left(1 + \frac{kA^2}{2mcT_0}\right)$$

$\Delta S_{宇宙} > 0$，宇宙的熵增加.

2.54　一个钢瓶的体积为30L，开始时装有压强为100bar，温度为27℃的氦气，周围与其热隔绝. 然后把钢瓶上的阀门打开，让气体缓慢地流到一个大的空气球中，直到留在钢瓶中的气体为原来摩尔数的十分之一，充进气球中的气体与周围大气(大气温度为27℃，压强为1bar)热平衡. 氦气可作为理想气体处理. 求：

(1) 钢瓶中留下气体的熵变 ΔS_1；

(2) 钢瓶中留下气体的终态温度 T_f；

(3) 钢瓶中留下气体的内能变化 ΔU；

(4) 离开钢瓶的气体的熵变 ΔS_2；

(5) 离开钢瓶的气体对周围大气所做的功 W；

(6) 外界给予离开钢瓶的气体的热量 Q；

(7) 在(6)中计算的热量 Q 是否等于(4)中计算的熵变 ΔS_2 乘上室温? 为什么?

解　设开始时钢瓶内有 $n$mol 气体，它被分成两部分：一部分 $n_1$mol 留在钢瓶中；另一部分 $n_2$mol，经历一个自由膨胀过程充入气球内. 故有

$$n_1 + n_2 = n, \qquad n_1 = \frac{n}{10}$$

由开始时钢瓶内气体的气压 $p_0 = 100$bar，体积 $V_0 = 30$L，温度 $T_0 = 300$K，可得

$$n = \frac{p_0 V_0}{RT_0} = 120\text{mol}$$

所以 $n_1 = 12$mol，$n_2 = 108$mol.

(1) 留在钢瓶内的 $n_1$mol 氦气经历一准静态绝热过程；其体积从 $V_p = 3$L 膨胀到 $V_1 = 30$L，其熵不变，故有

$$\Delta S_1 = 0$$

(2) 由绝热过程方程得留在瓶内氦气的温度

$$T_f = T_1\left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{\gamma - 1} = 300 \times (0.1)^{\frac{2}{3}} = 64.6(\text{K})$$

其中已利用了氦气的 $c_v = \frac{3}{2}R$ 及 $\gamma = \frac{5}{3}$.

(3) 氦气内能的改变

$$\Delta U = n_1 c_v (T_f - T_0) = 12 \times \frac{3}{2}R(64.6 - 300) = -3.5 \times 10^4\text{J}$$

即瓶中氦气体积膨胀，温度降低，内能减小.

$n_2$mol 氦气经自由膨胀进入气球，其物理量变化如下：

(4) $n_2$mol 氦气进入气球前体积为 $V_3=27\text{L}$，进入气球后膨胀到 V_4，温度保持不变，$T_0=300\text{K}$，由气体的状态方程得

$$V_4=\frac{n_2RT_0}{p_1}=2.69\text{m}^3$$

式中 $p_1=1\text{bar}=10^5\text{N/m}^2$. 其熵变

$$\Delta S_2=n_2R\ln\frac{V_4}{V_3}=4.13\times10^3\text{J/K}$$

(5) 气体进入气球的过程是自由膨胀过程，气体对外不做功，即

$$W=0$$

(6) 外界给予离开钢瓶的气体的热量

$$Q=\Delta U+W$$

由(5)得 $W=0$，且由于膨胀前后气体的温度不变，所以 $\Delta U=0$，由此得

$$Q=0$$

(7) 由(4)得 $T_0\Delta S_2>0$，因此，$Q\neq T_0\Delta S_2$，

$$T_0\Delta S_2>Q=0$$

这是因为自由膨胀是一个不可逆过程，气体的熵 $\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=\Delta S_2>0$，符合熵增加原理.

2.55 一个无摩擦的、不漏气的、且有小热导率的活塞在一个绝热的圆柱容器内滑动，活塞两边的 A 和 B 两室装有等量的单原子理想气体. 假设初始时刻 A 内气体的温度为 T_0，B 内的温度为 $3T_0$. 在所有时间内系统都可看成力学平衡，而且最终系统也将达到热平衡.

(1) 求在初始时刻和在 $t=\infty$时 A 和 B 两室的体积之比是多少？

(2) 从 $t=0$ 状态到 $t=\infty$状态，系统中每一摩尔气体的总熵变是多少？

(3) 如果热量从一室转移到另一室是可逆地完成的(通过适当的转移机制)，系统中每一摩尔气体可做多少有用功？

解 (1) 由题给出 A、B 两室的压强 $p_A=p_B=p$，摩尔数 $n_A=n_B=n$，初始温度 $T_A=T_0$，$T_B=3T_0$，由理想气体状态方程得 $t=0$ 时

$$\frac{V_A}{V_B}=\left(\frac{T_A}{T_B}\right)_i=\frac{1}{3}$$

当 $t=\infty$时，系统达到热平衡 $T_{Af}=T_{Bf}=T_f$，故

$$\left(\frac{V_A}{V_B}\right)_f=1$$

(2) 当 $t=\infty$时，系统达到热平衡，A、B 两室气体的温度均为 T_f. 由系统内能不变得

$$nc_v(T_f-T_0)+nc_v(T_f-3T_0)=0$$

解得

$$T_f=2T_0$$

因为过程是等压的，所以

$$\mathrm{d}S = nc_{\mathrm{p}}\frac{\mathrm{d}T}{T}$$

完成积分得 A、B 两室 1mol 气体从 $t=0$ 到 $t=\infty$的熵变分别为

$$\Delta S_A = nc_{\mathrm{p}}\ln\frac{T_{\mathrm{f}}}{T_0} = nc_{\mathrm{p}}\ln 2$$

$$\Delta S_B = nc_{\mathrm{p}}\ln\frac{T_{\mathrm{f}}}{3T_0} = nc_{\mathrm{p}}\ln\frac{2}{3}$$

对单原子理想气体，取 $c_{\mathrm{p}}=\frac{5}{2}R$，所以系统中 1mol 气体的总熵变

$$\Delta S = \frac{1}{2n}(\Delta S_A + \Delta S_B) = \frac{5}{4}R\ln\frac{4}{3}$$

(3) 如果热量从一室转移到另一室是可逆的，例如可通过一可逆热机完成. 则系统的总熵变 $\Delta S=0$. 设末态气体的温度为 T'_{f} 则 A、B 两室 1mol 气体的熵变

$$\Delta S_A = c_{\mathrm{v}}\ln\frac{T'_{\mathrm{f}}}{T_0} + R\ln\frac{V_{\mathrm{f}}}{V_A}$$

$$\Delta S_B = c_{\mathrm{v}}\ln\frac{T'_{\mathrm{f}}}{3T_0} + R\ln\frac{V_{\mathrm{f}}}{V_B}$$

式中 $c_{\mathrm{v}}=\frac{3}{2}R$，$V_{\mathrm{f}}=\frac{1}{2}(V_A+V_B)$，$V_A=\frac{V_{\mathrm{f}}}{2}$，$V_B=\frac{3}{2}V_{\mathrm{f}}$，系统的总熵变

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = \frac{3}{2}R\ln\frac{(T'_{\mathrm{f}})^2}{3T_0^2} + R\ln\frac{4}{3} = 0$$

由此解得

$$T'_{\mathrm{f}} = \sqrt{3T_0^2\left(\frac{4}{3}\right)^{-\frac{2}{3}}} = \sqrt{3}\left(\frac{4}{3}\right)^{-\frac{1}{3}}T_0$$

系统中一摩尔气体可能做的有用功为

$$W = u_{\mathrm{i}} - u_{\mathrm{f}} = \frac{1}{2}[c_{\mathrm{v}}(T_0 - T'_{\mathrm{f}}) + c_{\mathrm{v}}(3T_0 - T'_{\mathrm{f}})]$$

$$= c_{\mathrm{v}}(2T_0 - T'_{\mathrm{f}}) = 3RT_0\left[1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\left(\frac{4}{3}\right)^{-\frac{1}{3}}\right]$$

2.56　平衡辐射突然从具有理想反射硬壁的容积为 V_1 的空腔中辐射到具有同样器壁的容积为 V_2 的空腔中，试求终态辐射场的温度和熵的增量.

解　初始时在 V_1 中的温度为 T_1 的平衡辐射场的内能为

$$U_{\mathrm{i}} = V_1 aT_1^4$$

式中 a 为常数. 当它突然辐射到容积为 V_2 的空腔中，空腔 V_1+V_2 组成了一个孤立系统，辐射前后系统的能量守恒，设系统的终态温度为 T_{f}，则终态的内能为

$$U_{\mathrm{f}} = (V_1 + V_2)aT_{\mathrm{f}}^4$$

由

$$U_{\mathrm{i}} = U_{\mathrm{f}}$$

解得辐射场的终态的温度

$$T_f = \left(\frac{V_1}{V_1 + V_2}\right)^{\frac{1}{4}} T_1$$

由于辐射场的体积增加，所以辐射场的温度减小，$T_f < T_1$.

辐射场的熵

$$S = \frac{4}{3}aT^4V$$

所以系统的熵增加

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{4}{3}aT_f^3(V_1 + V_2) - \frac{4}{3}aT_1^3V_1 = \frac{4}{3}aT_1^3V_1\left[\left(\frac{V_1 + V_2}{V_1}\right)^{\frac{1}{4}} - 1\right]$$

$\Delta S > 0$，符合熵增加原理.

2.57 一块隔板将体积为 V 的绝热容器分成体积相等的两部分，容器的左半部装有温度为 T 的 1 摩尔范德瓦耳斯气体，它的定容比热容 c_v 为常数，右半部为真空. 当抽去隔板后，气体膨胀，并充满整个容器，试求：

(1) 气体内能的增量 ΔU；

(2) 气体温度的增量 ΔT；

(3) 气体分子间吸引力所做的功 $A_{分子}$；

(4) 气体熵的增量 ΔS.

解 (1) 这是范德瓦耳斯气体的自由膨胀过程，$Q=0$，$W=0$，所以气体内能不变，即

$$\Delta U = 0$$

(2) 选 T、V 作为状态变量，$U=U(T,V)$，

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = c_v\mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V = 0$$

得

$$\mathrm{d}T = \frac{1}{c_v}\left[p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]\mathrm{d}V$$

由范德瓦耳斯方程 $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ 得

$$p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{a}{V^2}$$

代入 $\mathrm{d}T$ 表达式，得

$$\mathrm{d}T = -\frac{a}{c_vV^2}\mathrm{d}V$$

对 V 从 $\frac{V}{2}$ 到 V 积分，得气体膨胀后温度的增量

$$\Delta T = -\int_{\frac{V}{2}}^{V} \frac{a}{c_vV^2}\mathrm{d}V = -\frac{a}{c_vV}$$

负号表示经自由膨胀后气体的温度下降.

(3) 气体的内能由动能 E_k 和热能 E_p 两部分组成，气体膨胀前后内能的增量

$$\Delta U = \Delta E_k + \Delta E_p = 0$$

其中 $\Delta E_k = c_v\Delta T$ 只与气体温度的增量有关，ΔE_p 为气体的势能的增量，与气体的体积有

关. 气体分子间的吸引力所做的功 $A_{分子}$等于气体势能的减少,即

$$A_{分子} = -\Delta E_p = \Delta E_k = c_v \Delta T$$

将 ΔT 的值代入,得

$$A_{分子} = -\frac{a}{T}$$

$A_{分子}<0$,说明分子间吸引力做负功,即气体膨胀时分子需克服分子间的吸引力,其所需的能量由分子动能的减少(气体温度下降)来补偿.

(4) 气体膨胀前的温度和体积为$(T,\frac{V}{2})$,自由膨胀后气体的温度和体积为$(T+\Delta T, V)$. 为计算气体的熵变 ΔS,用一个可逆过程把初末态联系起来,$S=S(T,V)$,由热力学基本方程

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = c_v \mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V = c_v\mathrm{d}T + \frac{RT}{V-b}\mathrm{d}V$$

气体膨胀前后的熵变 ΔS 可由上式积分得到

$$\Delta S = \int_i^f \mathrm{d}S = \int_T^{T+\Delta T} c_v \frac{\mathrm{d}T}{T} + \int_{\frac{V}{2}}^{V} \frac{R}{V-b}\mathrm{d}V = c_v \ln\frac{T+\Delta T}{T} + R\ln\frac{V-b}{\frac{V}{2}-b}$$

$$= c_v \ln\left(1 - \frac{a}{c_v TV}\right) + R\left[\ln 2 + \ln\frac{1-\frac{b}{V}}{1-\frac{2b}{V}}\right]$$

在通常的条件下$\frac{a}{c_v TV} \ll 1$,$\frac{b}{V} \ll 1$,此时

$$\Delta S \approx -\frac{a}{TV} + R\left(\ln 2 + \frac{b}{V}\right) = R\ln 2 + R\left(\frac{b}{V} - \frac{a}{RTV}\right)$$

如果略去第二项,$\Delta S = R\ln 2$,这就是理想气体自由膨胀后的熵增加,第二项为小量,是范德瓦耳斯气体对理想气体熵增加的修正.

2.58　温度为 300K 的理想气体作不可逆等温膨胀,从温度同为 300K 的热源中吸收热量 100J,同时对外做功,所做的功是气体可能对外所做的最大功的 10%. 求在此过程中气体和热源的熵变各为多少?

解　由于是等温过程,气体的内能不变,$\Delta U=0$,所以在此不可逆等温膨胀过程中,气体对外做功

$$A = Q = 100\text{J}$$

按照最大功原理,在可逆等温过程中系统对外所做的功最大. 根据题意在可逆等温过程中,气体对外做功最大,A_{max}的值为

$$A_{max} = 10A = 1000\text{J}$$

在可逆等温过程中,气体吸收的热量

$$Q_{max} = T\Delta S_{气体}$$

$\Delta S_{气体}$即为气体的熵变. 令 $Q_{max} = A_{max} = 1000\text{J}$,得

$$\Delta S_{气体} = \frac{1}{T}Q_{max} = \frac{1}{T}A_{max} = 3.33\text{J/K}$$

热源的熵变

$$\Delta S_{热源} = -\frac{Q}{T} = -\frac{100}{300} = -0.33(\text{J/K})$$

热源和气体的总熵变

$$\Delta S = \Delta S_{气体} + \Delta S_{热源} = 3\text{J/K} > 0$$

2.59 (1) 图 2.24 所示的循环效率是多少?

(2) 质量相同,温度分别是 T_1、T_2 的两种相同液体混合,整个系统绝热. 如果 c_p 是液体的比热容,总熵变 ΔS 是多少? 证明 $\Delta S \geqslant 0$.

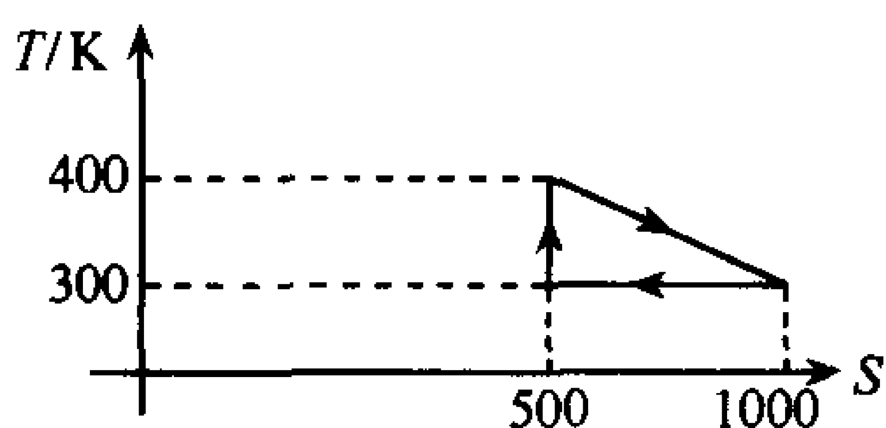


图 2.24

解 (1) 一个循环中,热机吸热为

$$Q = (1000-500) \times \frac{400+300}{2} = 1.75 \times 10^5(\text{J})$$

做功为

$$W = (1000-500) \times \frac{400-300}{2} = 2.5 \times 10^4(\text{J})$$

故效率为

$$\eta = \frac{W}{Q} = 14.3\%$$

(2) 显然,平衡温度是 $T_3=(T_1+T_2)/2$,因而

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_3} \frac{c_p \mathrm{d}T}{T} = c_p \ln \frac{T_3}{T_1}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_3} \frac{c_p \mathrm{d}T}{T} = c_p \ln \frac{T_3}{T_2}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = c_p \ln \frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}$$

由于 $(T_1+T_2)^2 \geqslant 4T_1T_2$,故 $\Delta S \geqslant 0$.

2.60 在绝对温度 T 附近,一根拉伸的塑料棒的张力 f 和它的长度 L 之间的关系为

$$f = aT^2(L-L_0)$$

其中 a 为常数,L_0 为棒未被拉伸时的长度. 当 $L=L_0$ 时,棒的比热容 c_L(在固定长度下测量得到的比热容),由 $c_L=bT$ 给出,其中 b 为常数.

(1) 对这一系统写出用 $\mathrm{d}U$ 和 $\mathrm{d}L$ 表示 $\mathrm{d}S$ 的热力学基本关系;

(2) 设棒的熵 S 是 T 和 L 的函数,求 $\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T$;

(3) 若已知 $S(T_0,L_0)$;求在任何温度 T 和长度 L 时的熵 $S(T,L)$(最方便的方法是先计算在长度为 L_0 时熵随温度 T 的改变,因为 $L=L_0$ 时的比热容 C_L 是已知的);

(4) 如果从 $T=T_i$ 和 $L=L_i$ 开始,准静态绝热地拉伸棒,直到棒的长度为 L_f,求终态的温度 T_f,T_f 比 T_i 大还是比 T_i 小.

解 (1) 在准静态拉伸棒时外界对系统做功

$$\mathrm{d}W = f\mathrm{d}L$$

热力学基本方程为

$$dU = TdS + fdL$$

由此得熵方程

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{f}{T}dL \tag{1}$$

（2）系统的自由能 F 及其微分方程为

$$F = U - TS$$

$$dF = - SdT + fdL$$

由全微分条件得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = - \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L = - 2aT(L - L_0) \tag{2}$$

（3）由 $c_L(T,L_0) = bT$，得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{L_0} = \frac{c_L(T,L_0)}{T} = b$$

将上式对 T 从 T_0 到 T 积分，得

$$S(T,L_0) = b(T - T_0) + S(T_0,L_0)$$

式中 $S(T_0,L_0)$ 为积分常数，由题中给出. 在保持 T 不变的情况下，将式(2)对 L 从 L_0 到 L 积分，得

$$S(T,L) - S(T,L_0) = - aT(L - L_0)^2$$

将已得到的 $S(T,L_0)$ 代入，得到

$$S(T,L) = - aT(L - L_0)^2 + b(T - T_0) + S(T_0,L_0) \tag{3}$$

（4）在准静态绝热拉伸棒，从初态 (T_i,L_i) 到终态 (T_f,L_f)，系统的熵不变，即

$$S(T_i,L_i) = S(T_f,L_f)$$

把式(3)中的 $S(T,L)$ 表达式代入，解得

$$T_f = \frac{b - a(L_i - L_0)^2}{b - a(L_f - L_0)^2}T_i = \frac{(L_i - L_0)^2 - \dfrac{b}{a}}{(L_f - L_0)^2 - \dfrac{b}{a}}T_i \tag{4}$$

由于 $a>0, b>0$ 及 $L_f>L_i>L_0$，所以有 $T_f<T_i$，即绝热拉伸棒，使棒的温度下降.

2.61　一橡皮带的长度为 l，张力 X 与绝对温度 T 之间有下列关系：

$$X = A(l)T$$

其中 $A(l)$ 是 l 的某个函数，且 $A>0$，试证

（1）橡皮带的内能只是温度的函数，与长度无关；

（2）温度不变时，橡皮带的熵随长度增大而下降.

证　（1）橡皮带的热力学基本方程为

$$dU = TdS + A(l)Tdl$$

若选取 (T,l) 作为独立变量，$S=S(T,l)$，$U=U(T,l)$，则有

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l dT + \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T dl$$

代入 dU 方程，得

$$dU = c_l dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T + A(l)T\right]dl$$

由此得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T + A(l)T$$

由麦克斯韦关系有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_l$$

代入得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = -T\left(\frac{\partial [A(l)T]}{\partial T}\right)_l + A(l)T = 0$$

所以内能 U 只是温度的函数，与长度无关.

(2) 由(1)知

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\left(\frac{\partial [A(l)T]}{\partial T}\right)_l = -A(l)$$

因 $A(l)>0$，所以$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T<0$. 即在等温过程中，橡皮带的熵 S 随长度 l 的增大而下降.

2.62　考虑一定质量物质的 p-V 图中的一族绝热线，证明这族绝热线中的任何两条均不能相交.

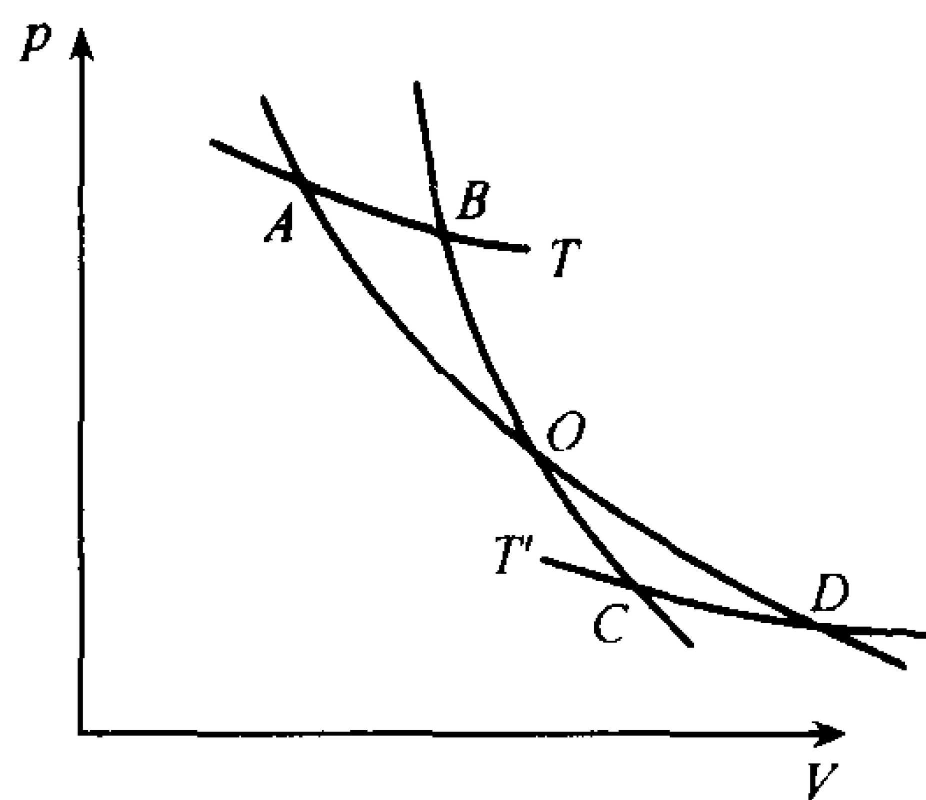


图 2.25

解　如题述结论不真，即有两条绝热线相交于 O 点. 在 O 点的上方作一条等温线 T 与两条绝热线相交于 A、B 两点(交点 A、B 一定存在，请说明理由)，如图 2.25 所示. $ABOA$ 形成一个循环过程，经这一循环后，系统在等温线 AB 上吸收热量 Q_1，并对外做功 W，其值为循环 $ABOA$ 所包围的面积，无热量放出，由热力学第一定律得 $W=Q_1$，即系统经这一循环后从单一热源 T 吸收热量，完全变成有用功，这就违反了热力学第二定律的开尔芬说法，所以两条绝热线不能相交.

另一方面，若在 O 点下方作一条等温线 T'，与两条绝热线相交于 C，D 两点，在循环 $ODCO$ 中，系统在等温线上放出热量，并对外做功. 功值等于循环 $ODCO$ 的面积. 这不仅违反热力学第二定律，也违反了热力学第一定律.

由此可以得出结论：在 p-V 图上任何两条绝热线不能相交.

2.63　试应用热力学第二定律证明光压的存在.

解　为了证实光压的存在，让我们设计一个理想的实验：设有两个黑体 Ⅰ 和 Ⅱ，其平衡温度分别为 T_1 和 T_2，且 $T_1>T_2$，C 为连接两个黑体场的真空圆筒，筒中有两个可无摩擦滑动的平面活塞 A 和 B，圆筒的内壁和活塞 A、B 的两个平面都是理想的反射面，初始时刻活塞 A 和 B 的平面分别紧贴黑体 Ⅰ 和 Ⅱ 的位置 1 和 2，如图 2.26

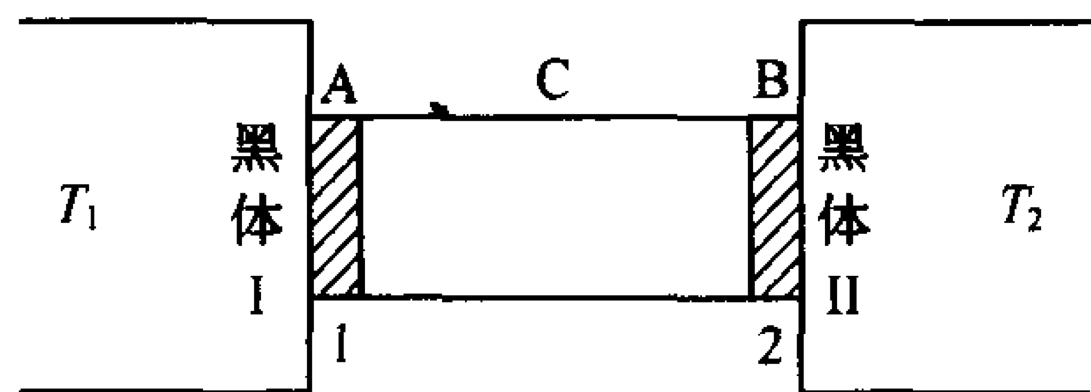


图 2.26

所示.

现作如下操作:先将 B 移出筒 C,让黑体 Ⅱ 的辐射能充满 C,再将 B 移回到位置 2,并把 A 移出筒 C,然后推动活塞 B,如果没有光压,推动 B 时外界不需做功,当 B 移到位置 Ⅰ 时,筒 C 中的辐射能全部被黑体 Ⅰ 吸收. 此时,筒中又充满了黑体 Ⅱ 的辐射能. 把活塞 A 和 B 轮流移入和移出,重复上述过程,黑体 Ⅱ 的辐射能不断地被黑体 Ⅰ 吸收,从而使黑体 Ⅰ 的温度上升,黑体 Ⅱ 的温度下降。这就是说能量能自发地从低温热源(黑体 Ⅱ)流入高温热源(黑体 Ⅰ),而不引起其他变化,这显然是违反了热力学第二定律的克劳修斯表述.

上述实验事实的理论解释的错误在于没有考虑辐射对活塞平面产生的压强,当计及这种光压时,在推动活塞时外界必须做功. 上述实验只有在外界对辐射场做功时才能进行.

由此可得,辐射场一定存在光压.

第三章　热力学函数与平衡条件

一、热力学函数

3.1　对下列各热力学条件,指出哪个系统或哪类系统满足此条件.答案限制在不变质量的经典单组元化学系统.U 为内能,S 为熵.

(1) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$,　　(2) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p<0$;

(3) $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p=0$,　　(4) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=0$;

(5) $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$.

解　(1) 经典理想气体.

(2) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p=\frac{\partial(S,p)}{\partial(V,p)}=\frac{\partial(S,p)}{\partial(T,p)}\Big/\frac{\partial(V,p)}{\partial(T,p)}=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\Big/\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{c_p}{TV\alpha}<0$

得 $\alpha<0$,即定压膨胀系数为负的系统.

(3) $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p=\frac{T}{c_p}=0$,即 $c_p=\infty$;此即两相共存系统.

(4) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=0$,即 $\beta=\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=0$.

此即定容压力系数等于零的系统.

(5) 一切不变质量的单组元系统都满足此麦克斯韦关系.

3.2　考虑一理想气体,其熵为

$$S=\frac{n}{2}\left\{\sigma+5R\ln\frac{U}{n}+2R\ln\frac{V}{n}\right\}$$

式中,n 为摩尔数,R 为气体常数,U 为能量,V 为体积,σ 为常数.

(1) 计算定压和定容比热容 c_p、c_v.

(2) 有一间年久漏风的屋子,起初屋子的温度与室外平衡为 32°F,生炉子之后三小时达到 70°F,假设屋内空气满足上述方程,比较能量密度在这两个温度下的大小.

解　(1) 温度 T 由下式决定:

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V=\frac{n}{2}5R\frac{1}{U},\quad 即\ U=\frac{5}{2}RnT$$

所以,定容比热容 $c_v=\frac{1}{n}\left(\frac{dU}{dT}\right)_V=\frac{5}{2}R$,定压比热容 $c_p=c_v+R=\frac{7}{2}R$.

(2) $\frac{U}{V}=\frac{5}{2}R\left(\frac{n}{V}\right)T$

利用理想气体的状态方程 $pV=nRT$,则有

$$\frac{U}{V}=\frac{5}{2}p$$

在题给的两个温度下，因为空气压力始终不变，所以能量密度也不变.

3.3　绝热气体：理想气体可定义为物态方程为 $pV=NkT$ 的气体，并且其内能仅为温度 T 的函数. 证明理想气体有：

(1) $c_p=c_v+k$，其中 c_p 和 c_v 分别为一个分子的定压比热容和定容比热容；

(2) 在绝热膨胀中 pV^γ 为常数. ($\gamma=c_p/c_v$ 假定为常数).

解　设 s、V 分别为比熵和比容.

(1) $c_p-c_v=T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p-T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V=T\left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=k$

(2) 由 $ds=(c_v dT+pdV)/T=0$，$pdV+Vdp=kdT$，及 $c_p-c_v=k$，可得 $Vdp+\gamma pdV=0$，或 $Vdp+\gamma pdV=0$，因而有 $pV^\gamma=$常数.

3.4　定压比热容与定容比热容之差对一切简单气体都基本相等. 什么是 c_p-c_v 的近似值？c_p 与 c_v 之差的物理解释是什么？对理想气体计算比值.

解　$c_p-c_v=\frac{1}{m}\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p-T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]$

式中，m 为气体质量. 由函数关系

$$S(T,p)=S(T,V(T,p))$$

可得公式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

再利用麦氏关系 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$，上式可化为

$$c_p-c_v=\frac{T}{m}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{VT\alpha^2}{m\kappa} \qquad (*)$$

式中，α 为热膨胀系数，$\kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 为压缩系数. 对理想气体，$\alpha=\frac{1}{T}$，$\kappa=\frac{1}{p}$. 因此，$c_p-c_v=\frac{n}{m}R=\frac{R}{M}$. 式中，$n$ 为气体的摩尔数，m 为气体的质量，M 为气体的摩尔质量.

(*) 式直接将两种比热容之差与物态方程联系起来. 对于有些物质，定容比热容或定压比热容在实验上不易测量，可通过(*)式由测得的 α 及 κ 决定. 对于简单气体，其 α 值和 κ 值接近理想气体之值，因而两种比热容之差近似等于 R/M.

c_p 比 c_v 大的原因在于，定容时气体吸收的热量只用来增加内能，定压时气体吸收的热量不仅用来增加内能，而且还用来由于体积增大而对外做功.

3.5　一种新物质具有如下状态方程：

$$p=AT^s/V$$

式中，p、V 及 T 分别为压强，体积与温度，A 为一个常数. 该物质的内能为

$$U=BT^n\ln(V/V_0)+f(T)$$

式中，B、n 及 V_0 均为常数，$f(T)$ 只依赖于温度. 试确定 B 及 n.

解　由热力学恒等式，有

$$dS=\frac{dU+pdV}{T}=\left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial V}\bigg|_T+\frac{p}{T}\right)dV+\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\bigg|_V dT$$

把内能 U 及压强 p 的表达式代入，得

$$dS = \frac{BT^{n-1} + AT^2}{V}dV + \left[\frac{f'(T)}{T} + nBT^{n-2}\ln\frac{V}{V_0}\right]dT$$

由全微分条件

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{BT^{n-1} + AT^2}{V}\right) = \frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{f'(T)}{T} + nBT^{n-2}\ln\frac{V}{V_0}\right]$$

有

$$2AT - BT^{n-2} = 0$$

因此 $n=3, B=2A$.

3.6 气体经节流绝热膨胀过程由体积为 V_i，恒定压强为 p_i 的区域到体积为 V_f，恒定压强为 p_f 的区域(初始时 $V_f=0$). 如图 3.1 所示.

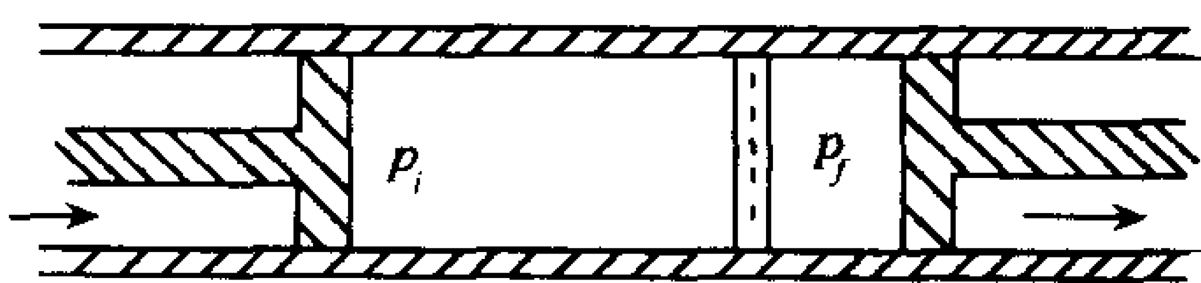


图 3.1

(1) 根据过程中气体所做的功，证明初终态气体的焓相等；

(2) 体系中间状态情况如何?

(3) 证明对于小的压强差 $\Delta p = p_f - p_i$，两区域间的温度差为

$$\Delta T = \frac{V}{c_p}(T\alpha - 1)\Delta p$$

式中，$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, c_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p$.

(4) 利用上述结果，讨论由节流绝热膨胀过程冷却理想气体或实际气体

$$p = \frac{RT}{V-b}$$

的可能性，并对结果做解释.

解 (1) 气体在节流绝热膨胀过程中所做的功为

$$p_fV_f - p_iV_i$$

它等于气体内能的减少，即 $U_i - U_f = p_fV_f - p_iV_i$，所以

$$U_i + p_iV_i = U_f + p_fV_f，即 \quad H_i = H_f.$$

(2) 节流过程是一个不可逆过程，气体在此过程中所经历的非平衡态中，焓是没有定义的，$H_i = H_f$ 只是指初态的焓和终态的焓值相等.

(3) 假如气体在节流过程中压强变化足够小，则由 $dH = TdS + Vdp = 0$ 及

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \frac{c_p}{T}dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

可得

$$dT = \frac{1}{c_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right]dp = \frac{V}{c_p}(T\alpha - 1)dp$$

因而对小的 Δp，有

$$\Delta T = \frac{V}{c_p}(T\alpha - 1)\Delta p$$

(4) 对于理想气体：$pV = NRT, \alpha = 1/T$，所以

$$\Delta T = \frac{V}{c_p}(T\alpha - 1)\Delta p = 0$$

过程不能用来冷却理想气体.

对于气体 $p=\frac{RT}{V-b}$,$\alpha=\frac{1}{V}\frac{R}{p}$,$V(T\alpha-1)=-b$,因而 $\Delta T=-\frac{b}{c_p}\Delta p$. 由于在节流过程中,$\Delta p<0$,故 $\Delta T>0$,这种气体亦不能用节流过程降温.

3.7 在气体绝热膨胀过程中,温度随压强变化用 $\mu_s=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s$ 表示,证明 μ_s 与焦耳-汤姆逊系数 μ 之差为 $\mu_s-\mu=\frac{V}{c_p}>0$.

证

$$\mu_s=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s=-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\frac{T}{c_p}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

$$\mu=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H=-\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=-\frac{1}{c_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

焓 $H=H(T,p)$,由

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p = c_p\mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V\right]\mathrm{d}p$$

得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$$

代入即得

$$\mu_s - \mu = \frac{V}{c_p} > 0$$

这说明在减压降温过程中,绝热膨胀比节流过程降温的效率更高.

3.8 (1) 利用状态方程 $pV=NRT$ 和摩尔比热容 $c_v=\frac{3}{2}R$,N 是摩尔数. 求单原子分子气体的自由能对 N、V、T 的依赖关系.

(2) 一圆柱形容器被一绝热、无渗透活塞分成两部分,两部分各含有 1mol 单原子分子理想气体,初始体积分别是 $V_i^{\mathrm{I}}=10\mathrm{L}$,$V_i^{\mathrm{II}}=1\mathrm{L}$. 器壁是导热的,整个容器放在温度为 0℃的"热池"中,活塞可逆地移动,最终体积为 $V_f^{\mathrm{I}}=6\mathrm{L}$,$V_f^{\mathrm{II}}=5\mathrm{L}$,求系统对外所做的功.

解 (1) 对于理想气体,$\mathrm{d}U=Nc_v\mathrm{d}T$,$U=Nc_vT+U_0$. 其中,$U_0$ 为系统在绝对零度时的内能. 由于

$$\mathrm{d}S = \frac{Nc_v}{T}\mathrm{d}T + \frac{p}{T}\mathrm{d}V$$

所以

$$S = \frac{3NR}{2}\ln T + NR\ln V + S_0'$$

式中,S_0'为常数,不妨取系统在 $T=T_0$、$V=V_0$ 时熵为 S_0,则

$$S=\frac{3NR}{2}\ln\frac{T}{T_0} + NR\ln\frac{V}{V_0} + S_0$$

$$F=U-TS=\frac{3NRT}{2}-\left(\frac{3NRT}{2}\ln\frac{T}{T_0}+NRT\ln\frac{V}{V_0}\right)+U_0-S_0T$$

(2) 活塞两边的气体经历的都是等温过程，在 $dT=0$ 时，$dF=-pdV$，所以系统对外所做的功为

$$W=\int dW_1+\int dW_2=-\int dF^1-\int dF^2=\left(N_1\ln\frac{V_f^1}{V_i^1}+N_2\ln\frac{V_f^2}{V_i^2}\right)RT=2.5\times10^3\mathrm{J}$$

3.9　范德瓦耳斯气体的物态方程为 $\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$.

(1) 讨论参数 a、b 的物理起源，为什么 p 的修正项反比于 V^2？

(2) 此气体经历了体积从 V_1 到 V_2 的等温膨胀，计算亥姆霍兹自由能的变化；

(3) 从给你的条件中能否计算出内能的变化？讨论你的答案.

解　(1) 在理想气体物态方程的基础上，范德瓦耳斯考虑到真实气体的固有体积而引进常数 b；考虑到气体分子间的相互吸引力而引进常数 a. 下面我们说明为什么压强修正项反比于 V^2.

气体中的每个粒子都有一定的作用范围. 在容器中间的粒子由于周围分子的均匀分布而受力各向均匀. 但是，处在器壁附近分子作用范围内的粒子，由于分子分布不对称将受到一个向内的净吸引力，因而施于器壁的压强将有一修正 Δp. 若以 Δk 表示因向内拉力作用使分子垂直于器壁方向动量减少的数值，则 $\Delta p=$(单位时间内与单位面积器壁相碰的分子数)$\times2\Delta k$. 显然 Δk 与向内拉力成正比，而向内拉力又与单位体积内的分子数 n 成正比，即 $\Delta k\propto n$. 同时，单位时间内与单位面积器壁相碰的分子数也与 n 成正比. 因此

$$\Delta p\propto n^2\propto\frac{1}{V^2}$$

(2) 原方程可写为

$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$$

在等温过程中，亥姆霍兹自由能的改变为

$$\Delta F=-\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V=-\int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}\right)\mathrm{d}V=-RT\ln\left(\frac{V_2-b}{V_1-b}\right)+a\left(\frac{1}{V_1}-\frac{1}{V_2}\right)$$

(3) 可以计算出内能的变化. 以 T、V 为自变量，有

$$\mathrm{d}U=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V$$

对等温过程有

$$\mathrm{d}U=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V$$

由热力学关系，有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p=\frac{a}{V^2}$$

得　$\mathrm{d}U=\frac{a}{V^2}\mathrm{d}V$，积分得

$$\Delta U=\int_{V_1}^{V_2}\frac{a}{V^2}\mathrm{d}V=a\left(\frac{1}{V_1}-\frac{1}{V_2}\right)$$

3.10　某体系的吉布斯函数为

$$G(p,T) = RT\ln\left[\frac{ap}{(RT)^{5/2}}\right]$$

式中，a 和 R 为常数. 求定压比热容 c_p.

解
$$S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p=\frac{5}{2}R-R\ln\left[\frac{ap}{(RT)^{5/2}}\right]$$

$$c_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\frac{5}{2}R$$

3.11　考虑压强为 p，温度为 T 的一物体，证明

$$\left(\frac{\partial(\text{放出的热})}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

证　由麦克斯韦关系，有

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

由此可得

$$-\left(T\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

即

$$\left(\frac{\partial(\text{放出的热})}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

3.12　证明　$\frac{\partial(T,S)}{\partial(x,y)}=\frac{\partial(p,V)}{\partial(x,y)}$，其中 x,y 是两个任意的独立变量，并由此导出四个麦克斯韦关系式.

证　取 p,V 为独立变量，$U=U(p,V)$，$S=S(p,V)$. 由热力学基本方程

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V\mathrm{d}p + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p - p\right]\mathrm{d}V$$

$\mathrm{d}U$ 为全微分，故有

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V\right]\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p - p\right]\right)_V$$

完成求偏导数的计算，且利用 $\mathrm{d}S$ 的全微分条件 $\frac{\partial^2 S}{\partial V\partial p}=\frac{\partial^2 S}{\partial p\partial V}$，整理后得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = 1$$

写成雅可比行列式的形式即为

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)} = 1$$

若 T,S,p,V 均为两个独立变量 x,y 的函数，则由雅可比行列式性质得

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(x,y)}\frac{\partial(x,y)}{\partial(p,V)} = 1$$

或

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(p,V)}{\partial(x,y)}$$

若令 $x=S$，$y=V$，代入上式得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V=-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

若令 $x=S,y=p$,代入上式得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

若令 $x=T,y=V$,代入上式得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

若令 $x=T,y=p$,代入上式得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

3.13 以 α_s 表示绝热膨胀系数$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_s$,$\alpha$ 表示等压膨胀系数$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$,$\beta_s$ 表示绝热压力系数$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s$,$\beta$ 表示等容压力系数$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$,$k_s$ 表示绝热压缩系数$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s$,$k$ 表示等温压缩系数$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$,证明

$$\frac{\alpha}{\alpha_s}=1-\gamma;\quad \frac{\beta}{\beta_s}=1-\frac{1}{\gamma};\quad \frac{\kappa}{\kappa_s}=\gamma$$

式中,$\gamma=c_p/c_v$ 为绝热指数.

证 (1) 令 $V=V(T,p)=V(T,S(T,p))$,则有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_s+\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

$$\frac{\alpha}{\alpha_s}=\frac{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_s}=1+\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=1-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

$$=1-s_p/c_v=1-\gamma$$

(2) 令 $p=p(T,V)=p(T,S(T,V))$,则有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s+\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$\frac{\beta}{\beta_s}=\frac{\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s}=1+\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=1-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$=1-s_p/c_v=1-\frac{1}{\gamma}$$

(3) 令 $V=V(T,p)$,则有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=\frac{\partial(V,T)}{\partial(p,T)}=\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)}\frac{\partial(V,S)}{\partial(p,S)}\frac{\partial(p,S)}{\partial(p,T)}$$

$$=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\frac{c_p}{c_V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s=\gamma\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s$$

由此得

$$\frac{\kappa}{\kappa_s}=\frac{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s}=\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s}=\gamma$$

3.14　证明对于 pVT 系统,热力学关系式

$$(c_p-c_v)\frac{\partial^2 T}{\partial p\partial V}+\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-\left(\frac{\partial c_v}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V=1$$

成立,式中 c_p 和 c_v 分别为系统的定压和定容比热容.

证　由热力学基本方程得

$$c_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p,\qquad c_v=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

所以

$$c_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p=\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p$$

$$c_v\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V$$

第一式对 p 求偏导数,第二式对 V 求偏导数,然后两式相减得

$$(c_p-c_v)\frac{\partial^2 T}{\partial p\partial V}+\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-\left(\frac{\partial c_v}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V=\frac{\partial^2 T}{\partial V\partial p}-\frac{\partial^2 U}{\partial p\partial V}$$

等式右边为

$$\frac{\partial^2}{\partial p\partial V}(H-U)=\frac{\partial^2}{\partial p\partial V}(pV)=1$$

代入上式,则得热力学关系式.

$$(c_p-c_v)\frac{\partial^2 T}{\partial p\partial V}+\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-\left(\frac{\partial c_v}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V=1$$

3.15　一系统的吉布斯函数 G 可表示为

$$G=G_0+AT+Bp+\frac{1}{2}CT^2+DTp+\frac{1}{2}Ep^2$$

式中,G_0 为 $T\to 0$ 及 $p\to 0$ 时的 G 值,A、B、C、D、E 均为常数.试求系统的焓 $H=H(p,S)$ 的表达式.

解　$G=G(T,p)$的全微分 $\mathrm{d}G$ 为

$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p$

得熵

$$S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p=-A-CT-Dp$$

系统的焓

$$H=G+TS=G_0+Bp-\frac{1}{2}CT^2+\frac{1}{2}Ep^2$$

由 $S(T,p)$解得

$$T=-\frac{1}{C}(S+A+Dp)$$

代入 H 表达式得

$$H(p,S)=G_0+Bp+\frac{1}{2}Ep^2-\frac{1}{2C}(S+A+Dp)^2$$

3.16 一种物质在熵为 S_0 的可逆过程中，体积从 V_0 膨胀到 V 时所作做的功为

$$W_{S_0}=AS_0\ln\frac{V}{V_0}$$

此外，这种物质的温度满足 $T=A\frac{V_0}{V}\left(\frac{S}{S_0}\right)^{\alpha}$，其中 A、α、S_0 和 V_0 都是常数，且 $\alpha\neq-1$，S 为熵. 假设在 S_0，V_0 时，该物质的内能是 U_0. 试以 S、V 为独立变量，求：

(1) 体系的内能 U 和压强 p；

(2) 在熵为 S 的可逆过程中，体积从 V_0 膨胀到 V 时，体系所做的功.

解 (1) 设 $U=U(S,V)$，$p=p(S,V)$，则由热力学基本方程

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V$$

得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V=T=A\frac{V_0}{V}\left(\frac{S}{S_0}\right)^{\alpha}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S=-p$$

把第一式在保持 V 不变下对 S 积分，得

$$U(S,V)=A\frac{V_0}{V}\frac{S^{\alpha+1}}{(\alpha+1)S_0^{\alpha}}+\varphi(V)$$

式中，$\varphi(V)$ 为 V 的函数，待求. 把得到的 $U(S,V)$ 代入第二式，并考虑到功和压强的关系为

$$p=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S=\left(\frac{\partial W}{\partial V}\right)_S$$

得

$$-A\frac{V_0}{V^2}\frac{S^{\alpha+1}}{(\alpha+1)S_0^{\alpha}}+\varphi'(V)=-p=-\left(\frac{\partial W}{\partial V}\right)_S$$

当 $S=S_0$ 时，上式有

$$-A\frac{V_0}{V^2}\frac{S_0}{\alpha+1}+\varphi'(V)=-p(S_0,V)=-\left(\frac{\partial W}{\partial V}\right)_{S_0}$$

由 W_{S_0} 的表达式得 $\left(\frac{\partial W}{\partial V}\right)_{S_0}=\frac{AS_0}{V}$，代入上式得

$$\varphi'(V)=A\frac{V_0}{V^2}\frac{S_0}{\alpha+1}-\frac{AS_0}{V}$$

积分得

$$\varphi(V)=-\frac{AV_0S_0}{(\alpha+1)V}-AS_0\ln\frac{V}{V_0}+C$$

式中，C 为常数，待定. 代入 U 的方程，得

$$U(S,V)=\frac{AV_0S_0}{(\alpha+1)V}\left[\left(\frac{S}{S_0}\right)^{\alpha+1}-1\right]-AS_0\ln\frac{V}{V_0}+C$$

且 $U(S_0,V_0)=C=U_0$. 最后得

$$U(S,V)=\frac{AV_0S_0}{(\alpha+1)V}\left[\left(\frac{S}{S_0}\right)^{\alpha+1}-1\right]-AS_0\ln\frac{V}{V_0}+U_0$$

$$p(S,V)=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S=\frac{AV_0S_0}{(\alpha+1)V^2}\left[\left(\frac{S}{S_0}\right)^{\alpha+1}-1\right]+\frac{AS_0}{V}$$

(2) 体系在熵为 S 的可逆过程中,体积从 V_0 膨胀到 V 时所做的功

$$W=-\Delta U=-[U(S,V)-U(S,V_0)]=\frac{AV_0S_0}{\alpha+1}\left[\left(\frac{S}{S_0}\right)^{\alpha+1}-1\right]\left(\frac{1}{V_0}-\frac{1}{V}\right)+AS_0\ln\frac{V}{V_0}$$

体系所做的功 W 也可由 $W=\int_{V_0}^{V}p(S,V)\mathrm{d}V$ 积分得到.

$$W=\int_{V_0}^{V}p(S,V)\mathrm{d}V=\frac{AV_0S_0}{\alpha+1}\left[\left(\frac{S}{S_0}\right)^{\alpha+1}-1\right]\int_{V_0}^{V}\frac{1}{V^2}\mathrm{d}V+AS_0\int_{V_0}^{V}\frac{1}{V}\mathrm{d}V$$

$$=\frac{AV_0S_0}{\alpha+1}\left[\left(\frac{S}{S_0}\right)^{\alpha+1}-1\right]\left(\frac{1}{V_0}-\frac{1}{V}\right)+AS_0\ln\frac{V}{V_0}$$

3.17　设某种气体的状态方程为

$$\left(p+\frac{a}{T^nV^2}\right)(V-b)=NRT$$

式中,a、b、n 为常数,N 为气体的摩尔数. 证明该气体的自由能为

$$F(T,V)=-NRT\ln(V-b)-\frac{a}{T^2V}-T\int\frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int c_V^0\mathrm{d}T-TS_0+U_0$$

式中,c_V^0 为 c_v 在 $V\to\infty$时的极限值,并由此导出 U、S、H 和 G 的表达式.

解　选 T、V 作为独立变量,$F=F(T,V)$,$\mathrm{d}F$ 的表达式为

$$\mathrm{d}F=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V$$

因而

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=-p$$

在保持 T 不变下,上式对 V 积分得

$$F(T,V)=-\int p\mathrm{d}V+\varphi(T)=-\int\left(\frac{NRT}{V-b}-\frac{a}{T^nV^2}\right)\mathrm{d}V+\varphi(T)$$

$$=-NRT\ln(V-b)-\frac{a}{T^nV}+\varphi(T)$$

当 $V\to\infty$时,$F=F^\circ$,则

$$F^\circ(T,V)=-NRT\ln V+\varphi(T)$$

另一方面当 $V\to\infty$时,气体趋向于理想气体,由理想气体的自由能表达式

$$F^\circ(T,S)=U^\circ-TS^\circ=\int c_V^0\mathrm{d}T+U_0-T\left(\int\frac{c_V^0}{T}\mathrm{d}T+NR\ln V\right)-TS_0$$

$$=-T\int\frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int c_V^0\mathrm{d}T-NRT\ln V+U_0-TS_0$$

与上式比较得

$$\varphi(T)=-T\int\frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int c_V^0\mathrm{d}T+U_0-TS_0$$

代入 $F(T,V)$ 表达式，得

$$F(T,V)=-NRT\ln(V-b)-\frac{a}{T^nV}-T\int\frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int c_V^\circ\mathrm{d}T+U_0-TS_0$$

熵

$$S(T,V)=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=NR\ln(V-b)-\frac{na}{T^{n+1}V}+\int\frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int c_V^\circ\mathrm{d}T+\frac{1}{T}\int c_V^\circ\mathrm{d}T+S_0$$

压强

$$p(T,V)=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=\frac{NRT}{V-b}-\frac{a}{T^nV^2}$$

内能

$$U(T,V)=F+TS=\int c_V^\circ\mathrm{d}T-\frac{(n+1)a}{T^nV}+U_0$$

焓

$$H(T,V)=U+pV=\int c_V^\circ\mathrm{d}T+\frac{NRTV}{V-b}-\frac{(n+2)a}{T^nV}+U_0$$

吉布斯函数

$$\begin{aligned}G(T,V)&=F+pV\\&=-NRT\ln(V-b)+\frac{NRTV}{V-b}-\frac{2a}{T^nV}-T\int\frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int c_V^\circ\mathrm{d}T+U_0-TS_0\end{aligned}$$

3.18 试由范德瓦耳斯气体的状态方程，计算范氏气体的：

(1) 热膨胀系数 α；

(2) 定压和定容比热容之差 c_p-c_V；

(3) 在维持气体的温度不变，气体的体积由 V_1 变到 V_2 的过程中气体熵的增量 S_2-S_1.

解 范德瓦耳斯方程为

$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$$

式中，R 为气体常数，a 和 b 为常数.

(1) 在保持 p 不变下，方程两边对 T 求偏导数，得

$$0=\frac{R}{V-b}-\left[\frac{RT}{(V-b)^2}-\frac{2a}{V^3}\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

由此解得 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，代入 α 表达式得

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{V-b}{VT-\frac{2a}{R}\left(\frac{V-b}{V}\right)^2}$$

(2) 由 $c_p-c_V=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-T\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V-b}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

代入得

$$c_p - c_v = \frac{R}{1 - \frac{2a}{RT}\frac{(V-b)^2}{V^3}}$$

(3) 选 T 和 V 作为独立变量, $S=S(T,V)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{c_v}{T}dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

对于等温过程

$$dS = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = \frac{R}{V-b}dV$$

积分得熵增

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R\ln\frac{V_2-b}{V_1-b}$$

3.19 黑体辐射.(1)推导麦克斯韦关系

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

(2) 麦克斯韦从他的电磁场理论发现,各向同性的辐射场的压强 p 等于能量密度 $u(T)$ 的 1/3,即

$$p = \frac{1}{3}u(T) = \frac{1}{3}\frac{U(T)}{V}$$

V 为空腔体积.用热力学第一定律及第二定律及(1)中结果证明

$$u = \frac{1}{3}T\frac{du}{dT} - \frac{1}{3}u$$

(3) 解此方程得到 u 对 T 的斯特藩定律.

解 (1) 由热力学方程 $dF=-SdT-pdV$ 得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$

注意到 $\frac{\partial^2 F}{\partial V\partial T}=\frac{\partial^2 F}{\partial T\partial V}$,得 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$.

(2) 辐射场的总能量为 $U(T,V)=u(T)V$.将此式代入热力学公式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

利用 $p=u/3$ 得

$$u = \frac{T}{3}\frac{du}{dT} - \frac{1}{3}u$$

(3) 改写上式为 $T\frac{du}{dT}=4u$,积分得 $u=aT^4$,其中 a 为积分常数.这就是著名的黑体辐射的斯特藩定律.

3.20 试求平衡辐射场的单位体积定容比热容 c_v,定压比热容 c_p 以及它们的差 c_p-c_v.

解　已知平衡辐射场的内能密度 $u=aT^4$，a 为常数. 所以辐射场的内能 U 和压强 p 分别为

$$U=uV=aT^4V$$

$$p=\frac{1}{3}u=\frac{1}{3}aT^4$$

所以单位体积的定容比热容

$$c_v=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=4aT^3$$

对于平衡辐射场，辐射压强 p 只是温度的函数，等压过程即为等温过程，所以

$$c_p=c_T=\infty$$

c_p 和 c_v 之差为

$$c_p-c_v=\infty$$

3.21　一系统的定容热容量 c_v 和压强 p 由方程

$$c_v=\alpha VT^3 \quad 和 \quad p=\beta T^4$$

给出，式中 α 和 β 为常数，求该系统的吉布斯函数 G.

解　由 $c_v=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 积分可得系统的内能

$$U(T,V)=\int c_v\mathrm{d}T+f(V)=\frac{\alpha}{4}VT^4+f(V)$$

式中，函数 $f(V)$ 待定. 由

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$$

将 $p=\beta T^4$ 及 $U(T,V)$ 代入，得

$$\frac{\alpha}{4}T^4+f'(V)=3\beta T^4$$

比较等式两边得

$$\alpha=12\beta$$

$$f'(V)=0$$

故 $f=C$，C 为常数. 当 $T\to0$，$V\to0$ 时 $U\to0$，得 $C=0$，代入得

$$U=\frac{\alpha}{4}VT^4 \quad 和 \quad p=\frac{\alpha}{12}T^4=\frac{1}{3}\frac{U}{V}=\frac{1}{3}u$$

式中，$u=\frac{U}{V}$ 为系统的内能密度. 由热力学基本方程

$$\mathrm{d}S=\frac{1}{T}\mathrm{d}U+\frac{p}{T}\mathrm{d}V=\alpha VT^2\mathrm{d}T+\frac{\alpha}{3}T^3\mathrm{d}V=d\left(\frac{\alpha}{3}VT^3\right)$$

积分得

$$S=\frac{1}{3}\alpha VT^3$$

式中，已取当 $T\to0$ 及 $V\to0$ 时 $S_0=0$. 吉布斯函数 $G=U+pV-TS$，把求得的 U，p 和 S 代入得

$$G=0$$

若取常数 $a=16\sigma/c$，其中 $\sigma=5.669\times10^{-8}\mathrm{Wm^{-2}K^{-4}}$为斯特藩常数，$c=2.998\times10^{8}\mathrm{ms^{-1}}$为真空中光速，则得内能和压强分别为

$$U=4\frac{\sigma}{c}VT^4$$

$$p=\frac{4}{3}\frac{\sigma}{c}T^4$$

此系统就是温度为 T，体积为 V 的平衡辐射场.

3.22　水在 27℃时的膨胀系数 $\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=1.3\times10^{-4}/℃$，求水从贮水池水面流到深度为 1km 的贮水池底时温度的改变，已知比热 $c_p=4.2\times10^3\mathrm{J/(kg\cdot K)}$.

解　设水池表面的水是在无热交换下下沉到池底的，水的压强随着深度的增加而增加，

$$\Delta p=\rho g\Delta h$$

水的温度增量

$$\Delta T=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S\Delta p$$

而

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\frac{T}{c_p}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=\frac{T}{c_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{T\alpha V}{c_p}$$

把上面各式代入 ΔT 表达式，得

$$\Delta T=\frac{T\alpha V\rho g}{c_p}\Delta h$$

取 $V\rho=1\mathrm{kg}$，$\Delta h=1\mathrm{km}$，$\alpha=1.3\times10^{-4}/\mathrm{K}$，$c_p=4.2\times10^3\mathrm{J/(kg\cdot K)}$及 $T=300\mathrm{K}$，代入得

$$\Delta T=9.1\times10^{-2}\mathrm{K}$$

即池面的 27℃水沉入到 1km 池底，温度升高 0.09℃.

3.23　将 1g20℃的压强为 10^4atm 的水通过一绝热多孔塞进入压强为 1atm 的试验室. 求从多孔塞射出的水的状态. 假设在 10^4atm 和在 1atm 时水的密度是相同的，水的汽化热为 540cal/g.

解　水经过多孔塞前后，其焓不变，即

$$U_f+p_fV=U_i+p_iV$$

若射出的水的温度为 T_f，则

$$\Delta U=U_f-U_i=mc(T_f-T_i)=(p_i-p_f)V$$

得

$$T_f=\frac{(p_i-p_f)V}{mc}+T_i$$

取 $p_i-p_f\approx10^4\mathrm{atm}=1.013\times10^9\mathrm{N/m^2}$，$V=10^{-3}L=10^{-6}\mathrm{m^3}$，$c=1.0\mathrm{cal/(g\cdot K)}=4.187\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$，m=1g 代入得

$$T_f=242+293=535(\mathrm{K})$$

$T_f=535\mathrm{K}$，大于水的沸点，所以必定有部分水变成水蒸气，末态水和水蒸气的温度 $T_f=$

373K. 设 1g 水中有 xg 的水变成 100℃的水蒸气，则

$$\Delta U = U_f - U_i = mc(T_f - T_i) + xl = (p_i - p_f)V$$

解得

$$x = \frac{(p_i - p_f)V - mc(T_f - T_i)}{l} = 0.3\text{g}$$

式中，$l = 540\text{col/g} = 2.26\times10^3\text{J/g}$ 为水的汽化热. 即射出的是 100℃的 0.3g 水蒸气和 0.7g 水的混合物.

3.24　实验表明，液体表面膜的表面张力系数 σ 仅为温度的函数 $\sigma=\sigma(T)$，且 σ 随温度的下降而增大.

(1) 当表面膜的表面积从 A_i 可逆等温膨胀到 A_f 时，求熵的变化 ΔS. 在此过程中，表面膜是吸热还是放热？

(2) 求在可逆绝热膨胀过程中，温度随表面积的变化关系. 温度随表面积的增大是升高还是降低？设表面膜的比热容为 c_A.

解　(1) 对表面膜做的元功 $\mathrm{d}W=\sigma\mathrm{d}A$，其热力学基本方程为

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + \sigma\mathrm{d}A$$

自由能 F 的方程为

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + \sigma\mathrm{d}A$$

$\mathrm{d}F$ 为全微分，故有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A = -\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T}$$

熵的方程为

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T\mathrm{d}A = \frac{c_A}{T}\mathrm{d}T - \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T}\mathrm{d}A$$

对于等温可逆过程 $\mathrm{d}S=-\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T}\mathrm{d}A$，若表面膜的面积从 A_i 可逆等温膨胀到 A_f，其熵变

$$\Delta S = -\int_{A_i}^{A_f}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T}\mathrm{d}A = -\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T}(A_f - A_i)$$

依题意 $\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T}<0$，$A_f-A_i>0$，所以 $\Delta S>0$. 表面膜吸收的热量 Q 为

$$Q = T\Delta S = -T\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T}(A_f - A_i) > 0$$

(2) 在可逆绝热过程中熵不变，$\mathrm{d}S=0$，故有

$$\frac{c_A}{T}\mathrm{d}T - \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T}\mathrm{d}A = 0$$

由此得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_S = \frac{T}{c_A}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T} < 0$$

所以在绝热膨胀过程中，温度随表面积的增大而下降.

3.25　原长为 l_0 的弹性弦，其弹性系数为 $k(T)$，线膨胀系数为 α，长度恒定时的比热容为 c_l，试求：

(1) 弦的热力学基本方程；

(2) 当将弦可逆等温地从 l_0 拉伸到 l' 时的 W、ΔF、ΔS、ΔU 和 Q.

解　(1) 取 l 和 T 为独立变量，由胡克定律，弹性力

$$f = k(T)(l - l_0(T))$$

拉伸时对弦所做的功 $\mathrm{d}W = f\mathrm{d}l$. 热力学基本方程为

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U - f\mathrm{d}l$$

熵方程为

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U}{T} - \frac{f}{T}\mathrm{d}l = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_l \mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - f\right]\mathrm{d}l$$

由 $\mathrm{d}S$ 的全微分条件得

$$\frac{\partial}{\partial l}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_l\right]_T = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - f\right)\right]_l$$

求出偏导数，化简得

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l = -\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - f\right]$$

由 $f = k(T)(l - l_0(T))$ 求偏导数，得

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l = (l - l_0)\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T} - k(T)\frac{\mathrm{d}l_0}{\mathrm{d}T} = (l - l_0)\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T} - k\alpha l_0$$

式中，已利用了 $\alpha = \frac{l}{l_0}\frac{\mathrm{d}l_0}{\mathrm{d}T}$，$k$ 和 l_0 只是 T 的函数，并注意到 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_l = c_l$，把上述结果代入 $\mathrm{d}S$ 方程，得

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}c_l\mathrm{d}T - \left[(l - l_0)\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T} - k\alpha l_0\right]\mathrm{d}l$$

由此得弦的热力学基本方程

$$T\mathrm{d}S = c_l\mathrm{d}T - T\left[(l - l_0)\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T} - k\alpha l_0\right]\mathrm{d}l$$

(2) 将弦可逆等温地从 l_0 拉伸到 l'，对弦做功

$$W = \int_{l_0}^{l'} f\mathrm{d}l = \int_{l_0}^{l'} k(l - l_0)\mathrm{d}l = \frac{1}{2}k(l' - l_0)^2$$

按最大功原理，自由能的增量

$$\Delta F = W = \frac{1}{2}k(l' - l_0)^2$$

弦的熵增加，内能增量和吸收的热量分别为

$$\Delta S = \Delta\left[-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l\right] = -\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_l = k(l' - l_0)\alpha l_0 - \frac{1}{2}(l' - l_0)^2\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T}$$

$$\Delta U = \Delta F + T\Delta S = \frac{1}{2}(l' - l_0)^2\left(k - T\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T}\right) + Tk(l' - l_0)\alpha l_0$$

$$Q = T\Delta S = Tk(l' - l_0)\alpha l_0 - \frac{1}{2}T(l' - l_0)^2\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T}$$

3.26　X 射线衍射实验发现，橡皮带未被拉紧时具有非晶型结构，当受张力而被拉伸时，具有晶形结构. 这一事实表明橡皮带具有较大的分子链.

（1）讨论橡皮带在等温过程中被拉伸时它的熵是增加还是减少？

（2）试证明它的线膨胀系数 $\alpha=\frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f$ 是负的.

解 实验表明，在弹性限度内橡皮带的拉伸是可逆的，且发现当橡皮带拉伸时，长度 l 增加，但它的横截面略有减小，其体积基本上保持不变，故可略去体积功. 设橡皮带在拉力 f 作用下，伸长了 $\mathrm{d}l$，则外界对橡皮带所做的元功

$$\mathrm{d}W = f\mathrm{d}l$$

热力学基本方程为

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + f\mathrm{d}l$$

（1）由统计物理学知道，熵是系统内部混乱度的量度，由题意知，当增加张力 f，等温地拉伸橡皮带时，它从非晶结构变成晶体结构，混乱度减少，即橡皮带的熵减少，故偏导数

$$\left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_T < 0$$

（2）定义橡皮带的吉布斯函数

$$G = U - TS - fl$$

则有

$$\mathrm{d}G = - S\mathrm{d}T - l\mathrm{d}f$$

由 $\mathrm{d}G$ 的全微分条件得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f$$

橡皮带的线膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_T < 0$$

即 α 为负的.

3.27 对一根弹性棒可以进行下列测量：

（1）弹性棒伸长时温度的变化（如果你没做过这类尝试，你可以用嘴唇试试棒的冷热，把棒拉长后，再试试）；

（2）棒一端固定，另一端挂一重 W 的物体，测得微振动频率为 ν；

（3）重物静止，当给棒加热 δQ 时，平衡长度变化 δL，试推导可以用（1）、（2）的测量给出（3）的预测的方程.

解 由 ν 得棒的弹性系数

$$k = \frac{W}{g}(2\pi\nu)^2$$

加热 δQ，相当在保持张力不变时，有 $\delta S=\delta Q/T$，因而

$$\delta L = \left(\frac{\partial L}{\partial S}\right)_W \delta S = \frac{\partial(L,W)}{\partial(T,W)} \cdot \frac{\partial(T,W)}{\partial(S,W)} \cdot \frac{\delta Q}{T} = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_W \cdot \frac{\delta Q}{c_W}$$

由于 $L-L_0=\frac{W}{k}$，所以

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_W = \frac{\mathrm{d}L_0}{\mathrm{d}T} - \frac{W}{k^2}\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T}$$

$$\delta L=\left(\frac{\mathrm{d}L_0}{\mathrm{d}T}-\frac{W}{k^2}\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T}\right)\frac{\delta Q}{c_W}$$

式中，$k=\frac{4\pi^2W}{g}\nu^2$.

3.28　理想弹性圆柱体(图 3.2)中的张力 F 由状态方程给定：$F=aT\left(\frac{L}{L_0(T)}-\frac{L_0^2(T)}{L^2}\right)$，其中 a 为常数，张力为零时的长度 $L_0(T)$ 仅为温度 T 的函数.

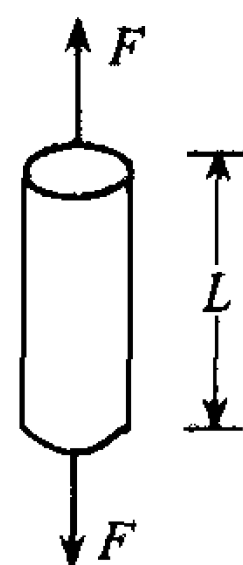


图 3.2

(1) 圆柱体可逆、等温地由 $L=L_0$ 拉伸到 $L=2L_0$，用 a、T、L_0 和 α_0 表达传给圆柱体的热量 Q，其中零张力时的热膨胀系数 α_0 为 $\alpha_0\equiv\frac{1}{L_0(T)}\frac{\mathrm{d}L_0(T)}{\mathrm{d}T}$；

(2) 当长度绝热地改变，圆柱温度 T 随之变化. 用 a、T、L、L_0、α_0 和 c_L表示出热弹性系数$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S$的表达式，其中 S 为熵，c_L为定长热容量；

(3) 对该体系确定 c_L是否仅为 T 的函数——$c_L(T)$，或是否 c_L也必须依赖于长度 $c_L(T,L)$.

解　令ϕ表示自由能. 由 $\mathrm{d}\phi=-S\mathrm{d}T+F\mathrm{d}L$，得

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial L}\right)_T=F=aT\left(\frac{L}{L_0(T)}-\frac{L_0^2(T)}{L^2}\right)$$

因而

$$\phi(T,L)=aT\left(\frac{L^2}{2L_0}+\frac{L_0^2}{L}-\frac{3}{2}L_0\right)+\phi(T,L_0)$$

$$S=-\left(\frac{\partial\phi}{\partial T}\right)_L=a\left(\frac{3L_0}{2}-\frac{L_0^2}{L}-\frac{L^2}{2L_0}\right)+aTL_0\left(\frac{3}{2}-\frac{2L_0}{L}+\frac{L^2}{2L_0^2}\right)\alpha_0+S_0(T,L_0)$$

(1) $Q=T[S(T,2L_0)-S_0]=-aTL_0\left(1-\frac{5}{2}T\alpha_0\right)$

(2) $\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S=\frac{\partial(T,S)}{\partial(L,S)}=-\frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T}{c_L}=\frac{aTL_0^2}{c_LL^2}\left[-1+\frac{L^3}{L_0^3}-T\left(2+\frac{L^3}{L_0^3}\right)\alpha_0\right]$

(3) $\left(\frac{\partial c_L}{\partial L}\right)_T=T\frac{\partial^2S}{\partial L\partial T}=-aT\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[-\frac{L_0^2}{L^2}+\frac{L}{L_0}-T\left(2\frac{L_0^2}{L^2}+\frac{L}{L_0}\right)\alpha_0\right]\right\}_L\neq0$

故有 $c_L=c_L(T,L)$.

3.29　已知当橡皮筋被绝热拉长时温度增加.

(1) 如果橡皮筋被等温拉长，它的熵是增，是减还是保持不变？

(2) 如果橡皮筋被绝热拉长，它的内能是增，是减还是保持不变？

解　(1) 熵 $S=S(T,x)$，式中 T 为温度，x 为橡皮筋的拉长. 由热力学关系

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T=-\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S=-\frac{c_x}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S$$

式中，$c_x=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x$为橡皮筋的等长热容量，$c_x>0$，由题意已知橡皮筋被绝热拉长时温度增加，即$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S>0$，故有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T < 0$$

也就是说，橡皮筋被等温拉长时，熵增加.

(2) 当橡皮筋被拉长 $\mathrm{d}x$ 时，外界对橡皮筋做功

$$\mathrm{d}W = kx\mathrm{d}x$$

式中，k 为弹性系数，且 $k>0$. 橡皮筋的热力学方程为

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + kx\mathrm{d}x$$

由此得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_S = kx > 0$$

即橡皮筋绝热拉长时内能 U 增加.

3.30 热平衡时一条橡皮带的张力为

$$t = AT\left(\frac{x}{l_0} - \frac{l_0^2}{x^2}\right)$$

式中，t 为张力，T 为绝对温度，x 为带长，l_0 为张力为 0 时的带长，A 为常数. 已知当 $x=l_0$ 时，等长比热容 $c_x(x,T)$ 为一个常数 K.

(1) 求下列各量(作为 T 和 x 的函数)：

① $\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_T$；$E$ 为内能；② $\left(\frac{\partial c_x}{\partial x}\right)_T$；③ $c_x(x,T)$；④ $E(x,T)$；⑤ $S(x,T)$，S 是熵.

(2) 把此橡皮带由 $x=l_0$，$T=T_0$ 绝热拉伸到 $x=1.5l_0$. 求末态温度.

解 (1) ①由热力学定理知 $\mathrm{d}E=T\mathrm{d}S+t\mathrm{d}x$，由于

$$c_x = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x$$

所以 $c_x=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_x$. 又，一般地 $E=E(x,t)$，故有

$$\mathrm{d}E = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_x \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_T \mathrm{d}x$$

即 $\mathrm{d}E=c_x\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_T\mathrm{d}x$. 另一方面，利用热力学定律得

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}(\mathrm{d}E - t\mathrm{d}x) = \frac{c_x}{T}\mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_T - t\right]\mathrm{d}x$$

由 $\frac{\partial^2 E}{\partial x\partial T}=\frac{\partial^2 E}{\partial T\partial x}$，$\frac{\partial^2 S}{\partial x\partial T}=\frac{\partial^2 S}{\partial T\partial x}$ 得

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial x}c_x = \dfrac{\partial^2 E}{\partial T\partial x} \\ \dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{c_x}{T}\right)\Big|_T = \dfrac{\partial}{\partial T}\left\{\dfrac{1}{T}\left[\left(\dfrac{\partial E}{\partial x}\right)_T - t\right]\right\}\Big|_x \end{cases}$$

于是 $(\partial E/\partial x)_T=t-T(\partial t/\partial T)_x$. 代入 t 的表达式，得 $\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_T=0$，从而 $\left(\frac{\partial c_x}{\partial x}\right)_T=0$.

$$c_x(x,T) = c_x(l_0,T) + \int_{l_0}^{x} \frac{\partial c_x(x,T)\mathrm{d}x}{\partial x} = c_x(l_0,T) + 0 = c_x(l_0,T) = K$$

$$E(x,T)=E(T)=\int_{T_0}^{T}\mathrm{d}E+E(T_0)=\int_{T_0}^{T}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}\mathrm{d}T+E(T_0)$$

$$=\int_{T_0}^{T}K\mathrm{d}T+E(T_0)=K(T-T_0)+E(T_0)$$

此时

$$\mathrm{d}S=\frac{c_x}{T}\mathrm{d}T+\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_T-t\right]\mathrm{d}x=\frac{K}{T}\mathrm{d}T-A\left(\frac{x}{l_0}-\frac{l_0^2}{x^2}\right)\mathrm{d}x$$

积分后有

$$S(x,T)=K\ln T-A\left(\frac{x^2}{2l_0}+\frac{l_0^2}{x}\right)+常数$$

(2) 此时 $\mathrm{d}S=0$(绝热过程),所以

$$\frac{K}{T}\mathrm{d}T-A\left(\frac{x}{l_0}-\frac{l_0^2}{x^2}\right)\mathrm{d}x=0$$

$$K\ln\frac{T_f}{T_0}=A\left[\frac{(1.5l_0)^2}{2l_0}+\frac{l_0^2}{1.5l_0}-\frac{l_0^2}{2l_0}-\frac{l_0^2}{l_0}\right]\approx 0.292Al_0$$

故 $T_f=T_0\mathrm{e}^{0.292Al_0/K}$.

3.31　两端封闭的绝热圆筒被一无摩擦导热活塞分成两部分.开始活塞放在中间,一边有 1L 空气,其温度为 200K,压力为 2atm;另一边也有 1L 空气,温度 300K,压力 1atm.活塞松动,在它新的位置上体系达到平衡.

(1) 计算最终的压力和温度;

(2) 计算总熵的增加.要求给出所有的理由.

解　(1) 两边的粒子数始终不变.不妨设两边的粒子数分别为 N_1、N_2,最终的压力为 p,温度为 T,并且空气按理想气体处理,故

$$p_1V_0=N_1kT_1,\qquad p_2V_0=N_2kT_2$$

式中,$p_1=2\mathrm{atm}$,$T_1=200\mathrm{K}$;$p_2=1\mathrm{atm}$,$T_2=300\mathrm{K}$;$V_0=1\mathrm{L}$.活塞无摩擦阻力,不消耗空气的内能,并且圆筒绝热,所以气体的总内能不变,即

$$\frac{1}{2}\mu N_1kT_1+\frac{1}{2}\mu N_2kT_2=\frac{1}{2}\mu(N_1+N_2)kT$$

式中,μ 为气体分子的运动自由度.

$$T=\frac{T_1+\frac{N_2}{N_1}T_2}{N_2/N_1+1}=\frac{1+\frac{p_2}{p_1}}{1+\frac{p_2}{p_1}\cdot\frac{T_1}{T_2}}T_1=225\mathrm{K}$$

由 $V_1+V_2=2V_0$,有

$$p=\frac{(N_1+N_2)}{2V_0}kT=\frac{T}{2}\left(\frac{p_1}{T_1}+\frac{p_2}{T_2}\right)=1.5\mathrm{atm}$$

(2) 熵为状态的函数,与过程无关,假想一个准静态过程计算熵的变化.用 S_1、S_2 分别代表两边的熵.熵的变化为

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=\int_{(T_1,V_0)}^{(T,V_1)}\mathrm{d}S_1+\int_{(T_2,V_0)}^{(T,V_2)}\mathrm{d}S_2$$

$$\int_{(T_1,V_0)}^{(T,V_1)} \mathrm{d}S_1 = \int_{T_1}^{T} \frac{\mathrm{d}U_1}{T} + \int_{V_0}^{V_1} \frac{p}{T}\mathrm{d}V = n_1\left(c_v \ln\frac{T}{T_1} + R\ln\frac{V_1}{V_0}\right)$$

$$\int_{(T_2,V_0)}^{(T,V_2)} \mathrm{d}S_2 = n_2\left(c_v \ln\frac{T}{T_2} + R\ln\frac{V_2}{V_0}\right)$$

式中，n_1、n_2 分别为两边粒子的摩尔数，c_v 为摩尔定容比热容，R 为气体常数. 这样，

$$\Delta S = \frac{p_1V_0}{T_1}\left(\frac{c_v}{R}\ln\frac{T}{T_1} + \ln\frac{p_1T}{pT_1}\right) + \frac{p_2V_0}{T_2}\left(\frac{c_v}{R}\ln\frac{T}{T_2} + \ln\frac{p_2T}{pT_2}\right)$$

体系的温度不高，可以认为空气分子的有效自由度仅为平动自由度和转动自由度，即 $c_v = \frac{5}{2}R$，则

$$\Delta S = 0.57\mathrm{J/K}$$

3.32 一圆柱形容器被一固定活塞分成等体积的两部分(图 3.3). 左边充有 1mol 氖气，压力为 4atm，温度为 300K；右边充有氩气，压力为 1atm，温度为 300K. 气体可当作理想气体来处理. 整个系统与外界绝热，容器与活塞的比热容是 c(c 为常数). 现在让活塞无摩擦地沿着圆柱形容器滑动. 由于耗散，活塞最终静止在一平衡位置. 计算：

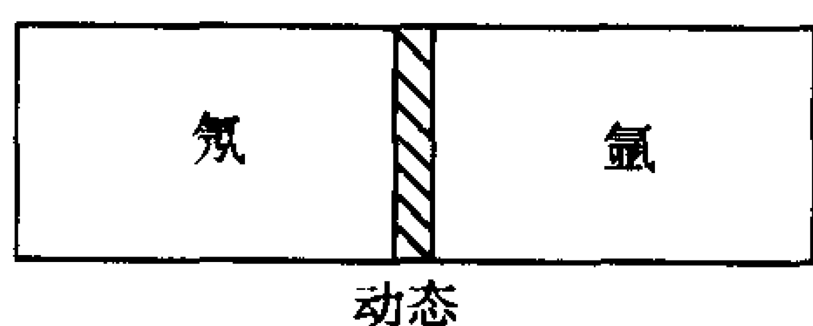


图 3.3

(1) 新的平衡温度(活塞是导热的)；

(2) 新的氖氩体积比；

(3) 系统的熵增；

(4) 这时把活塞去掉，附加的熵增；

(5) 如果开始左边是 1mol 氩气，(1)、(2)、(3)、(4)的答案是否会变化？

解 (1) 理想气体的内能只是温度的函数，整个系统内能未变，故温度亦未变，新平衡温度为 300K.

(2) 新的体积比，即是分子数之比，也即开始时的压力比，故有

$$V_{\mathrm{Ne}} : V_{\mathrm{Ar}} = 4 : 1 = 1 : n$$

$n = 1/4$ 是氩气(Ar)的摩尔数. 又 $V_{\mathrm{Ne}} + V_{\mathrm{Ar}} = V_0$，故有 $V_{\mathrm{Ne}} = 4V_0/5$，$V_{\mathrm{Ar}} = V_0/5$.

(3) 系统的熵增

$$\Delta S = N_{\mathrm{Ne}}R\ln\left(\frac{V_{\mathrm{Ne}}}{V_1}\right)_{\mathrm{Ne}} + N_{\mathrm{Ar}}R\ln\left(\frac{V_{\mathrm{Ar}}}{V_1}\right)_{\mathrm{Ar}} = R\ln\frac{4/5}{1/2} + \frac{R}{4}\ln\frac{1/5}{1/2} = 2.0\mathrm{J/K}$$

式中，$V_1 = V_0/2$.

(4) 附加熵增为

$$\Delta S' = R\ln(1+n) + nR\ln\frac{1+n}{n} = 5.2\mathrm{J/K}$$

(5) 如果开始左边是 1mol 氩气，(1)、(2)、(3)的答案不变，(4)中 $\Delta S' = 0$. 因为活塞两边为同种气体，活塞去掉后气体的状态不变，所以附加熵增加为 0.

3.33 一绝热系统由导热、可移动的活塞隔开的两部分理想气体组成，两部分的体积分别为 V 和 $2V$，温度、压力如图 3.4 所示. 活塞开始移动，但两部分气体不相混合. 当平衡时，总内能和总熵的改变是多少？平衡的温度、压力是多少？

解　假设两边的气体分子摩尔数分别为 n_1 和 n_2，由方程 $6pV=n_1RT$ 和 $pV=n_2RT$，得 $n_1=6n_2$. 这是由理想气体构成的孤立系统，两部分初始温度均为 T，因此最终温度 $T_f=T$. 最终压力 p_f 为

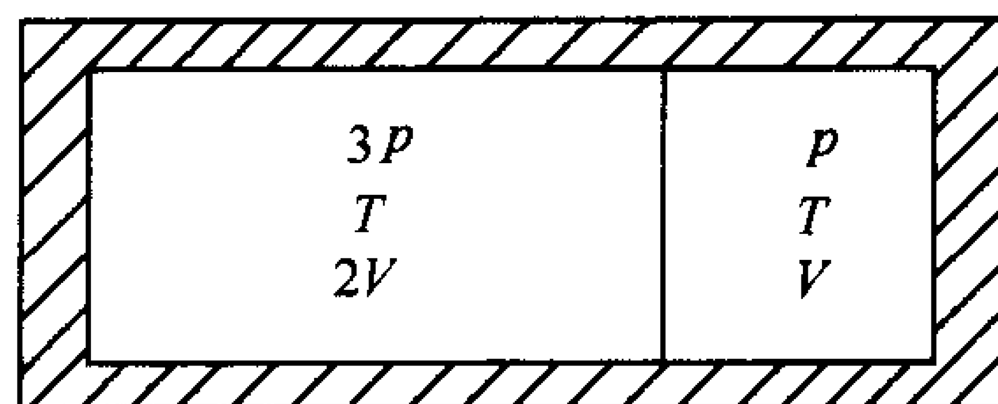


图 3.4

$$p_f=(n_1+n_2)RT/3V=\frac{p}{3}(1+n_1/n_2)=\frac{7}{3}p$$

设想一个准静态等温过程，计算态函数 S 的改变

$$\Delta S=\frac{1}{T}\left(\int p_1\mathrm{d}V_1+\int p_2\mathrm{d}V_2\right)=n_1R\int_{2V}^{V_1}\frac{\mathrm{d}V}{V}+n_2R\int_{V}^{V_2}\frac{\mathrm{d}V}{V}$$
$$=n_1R\ln(V_1/2V)+n_2R\ln(V_2/V)$$

因 $V_1+V_2=3V$，$V_1/V_2=n_1/n_2=6$，故 $V_1=6V_2=\frac{18}{7}V$. 所以

$$\Delta S=n_1R\ln\frac{9}{7}+n_2R\ln\frac{3}{7}\approx 0.66pV/T$$

二、重力系统的热力学基本方程及平衡条件

3.34　长颈瓶中的牛奶：一锥形长颈瓶装着生牛奶（图 3.5），瓶中底部的压力可测量. 经过足够长的时间，奶油上浮，牛奶沉淀（假定液体的总体积保持不变）. 底部的压力增加、减小，还是不变？试解释.

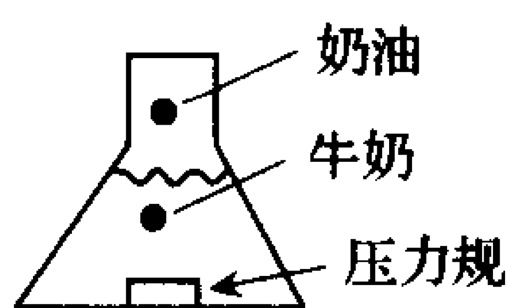


图 3.5

解　设奶油层体积为 V_1，厚度为 H_1，密度为 ρ_1；牛奶体积为 V_2，厚度 H_2，密度 ρ_2；生奶密度为 ρ. 因 $\rho(V_1+V_2)=\rho_1V_1+\rho_2V_2$，即 $(\rho_2-\rho)V_2=(\rho-\rho_1)V_1$，所以

$$V_2/V_1=(\rho-\rho_1)/(\rho_2-\rho)$$

又因 $V_2/V_1>H_2/H_1$，故 $(\rho-\rho_1)/(\rho_2-\rho)>H_2/H_1$，或 $\rho_1H_1+\rho_2H_2<\rho(H_1+H_2)$，即底部压力减小.

3.35　假设大气为理想气体，有恒定的比热容 $\gamma=c_p/c_v$. 又假设重力加速度 g 在大气范围内为常数. 令海平面处 $z=0$，T_0、p_0 和 ρ_0 分别为气体在 $z=0$ 处的绝对温度、压力和密度.

（1）假设气体的热力学变量之间的联系方式如同绝热过程中的一样，求 $p(z)$ 和 $\rho(z)$；

（2）证明：对于这种情况，存在高度 z_{max}，在此高度之上没有大气，它由 $z_{max}=\frac{\gamma}{\gamma-1}\left(\frac{RT_0}{g}\right)$ 确定，这里 R 为每克普适气体常数.

解　(1) 气体达到稳定时，有

$$g\rho(z)=-\frac{\mathrm{d}p(z)}{\mathrm{d}z}$$

式中，g 为重力加速度. 利用绝热关系，$p\rho^{-\gamma}=p_0\rho_0{}^{-\gamma}$，可得

$$\rho^{\gamma-2}(z)\mathrm{d}\rho(z)=-\frac{g\rho_0^{\gamma}}{\gamma p_0}\mathrm{d}z$$

借助物态方程 $p_0=\rho_0 RT_0$，其中 R 为每克普适气体常数，可得

$$\rho(z)=\rho_0\left[1-\frac{\gamma-1}{\gamma}\mu gz/RT_0\right]^{1/(\gamma-1)}$$

$$p(z)=p_0\left[1-\frac{\gamma-1}{\gamma}\mu gz/RT_0\right]^{\gamma/(\gamma-1)}$$

式中，μ 为大气的平均摩尔质量.

（2）在没有大气处，$\rho(z_{\max})=0$，由此得

$$z_{\max}=\frac{\gamma}{\gamma-1}\cdot\frac{RT_0}{\mu g}=\frac{c_p T_0}{g}$$

式中，c_p 为气体的定压比热容.

3.36　考虑大气的一个简单模型. 不考虑风、对流和重力随高度的变化.

（1）设大气是等温的（处于 0℃），求分子密度对高度的分布，估计半数分子处于其下的高度；

（2）假设大气是绝热的，证明此时温度随高度的增加而线性地减小，并求减小的速率.

解　（1）用 $n(h)$ 表示高度 h 的分子数密度. 由力学平衡条件 $\mathrm{d}p=-nmg\mathrm{d}h$ 及状态方程 $p=nkT$，有

$$\frac{1}{p}\mathrm{d}p=-\frac{mg}{kT}\mathrm{d}h$$

式中，m 为分子质量，积分得

$$p=p_0\mathrm{e}^{-mgh/kT}$$

因为 $p_0=n_0kT$，所以

$$n(h)=n_0\mathrm{e}^{-mgh/kT}$$

令

$$\int_0^H n(h)\mathrm{d}h\Big/\int_0^\infty n(h)\mathrm{d}h=\frac{1}{2}$$

得

$$H=\frac{kT}{mg}\ln 2=\frac{RT}{Mg}\ln 2$$

M 是空气的平均摩尔质量，并取 $M=30\mathrm{g}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$，则

$$H=\frac{8.31\times10^7\times273}{30\times980}\times\ln 2\approx 8\times10^5(\mathrm{cm})=8(\mathrm{km})$$

（2）

$$\frac{1}{p}\mathrm{d}p=-\frac{mg}{kT}\mathrm{d}h$$

仍成立. 绝热条件给出

$$p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}T=\text{常数}$$

$$\gamma=\frac{c_p}{c_v}\approx\frac{7}{5}\text{（对双原子分子）}$$

所以

$$\frac{\mathrm{d}T}{T}\frac{\gamma}{\gamma-1}=-\frac{mg}{kT}\mathrm{d}h$$

$$T-T_0=-(\gamma-1)mg(h-h_0)/\gamma k=-(\gamma-1)mg(h-h_0)/\gamma R$$

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}h}=-\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{Mg}{R}\approx-0.01(\mathrm{K/m})$$

3.37　在地球表面附近，不受约束、绝热缓慢上升的气团，既不会不停地上升，也不会落下(大气是几乎不“对流”的)．当高度 z 为小量时，大气的压强 p 与温度 T 分别为 $p=p_0(1-\alpha z)$，$T=T_0(1-\beta z)$，其中 p_0 与 T_0 分别为地球表面大气的压强与温度．试确定 α 及 β 与温度 T_0、地表的重力加速度 g 及分子量 M 的关系．假定空气含 $\frac{4}{5}N_2$ 及 $\frac{1}{5}O_2$，T_0 足够低，不能激发起分子振动；但也足够高，以致可用经典方法处理分子的转动．

解　按题意，在地表附近，$\mathrm{d}p/\mathrm{d}z=-\alpha p_0$，又

$$\mathrm{d}p/\mathrm{d}z=-\rho g$$

因此 $\alpha=\rho_0 g/p_0$，其中 ρ_0 为地球表面大气的密度．又

$$p_0=RT_0/V_0=RT_0\rho_0/M,$$

式中，R 为理想气体常数，V_0 为摩尔体积，M 为摩尔质量：

$$M=\frac{4}{5}\times 28+\frac{1}{5}\times 32=29$$

这样有 $\alpha=Mg/RT_0$．

气团缓慢上升可视为准静态过程，它始终与其周围大气有相同的 p 及 ρ，因而也有相同的温度 T．在绝热过程中，$T^{\gamma}p^{1-\gamma}=$常数，其中

$$\gamma=c_p/c_v=(c_v+R)/c_v=\left(\frac{3}{2}R+\frac{2}{2}R+R\right)\Big/\left(\frac{3}{2}R+\frac{2}{2}R\right)=\frac{7}{5}$$

这样有

$$\mathrm{d}T/T=\frac{\gamma-1}{\gamma}\mathrm{d}p/p$$

在地球表面，$\mathrm{d}T/T=-\beta\mathrm{d}z$，$\mathrm{d}p/p=-\alpha\mathrm{d}z$．代入上式，得

$$\beta=\frac{\gamma-1}{\gamma}\alpha=\frac{2}{7}\alpha$$

3.38　设大气可以看作是摩尔质量为 μ 的理想气体，地球表面附近的重力加速度为 g．

(1) 证明：如果大气的温度 T 为常数，则大气压强 p 随离地面高度 z 的变化为

$$\mathrm{d}p/p=-\frac{\mu g}{RT}\mathrm{d}z$$

式中，R 为气体常数．

(2) 假设大气压强随离地面距离的增大而减小是由于绝热膨胀的结果，证明

$$\frac{\mathrm{d}p}{p}=\frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{\mathrm{d}T}{T},\gamma=\frac{c_p}{c_v}$$

(3) 计算 $\gamma=1.4$ 时，纯 N_2 的 $\mathrm{d}T/dz$；

(4) 假设大气是等温的，温度为 T，推导 $p(z)$ 对 T 和海平面气压 p_0 的依赖关系；

(5) 设在海平面 $p=p_0, T=T_0$，求绝热大气的 $p(z)$.

证 (1) 由力学平衡条件可知 $\mathrm{d}p=-n\mu g\mathrm{d}z$，其中 n 为单位体积中的摩尔数. 由理想气体方程 $p=nRT$ 可得

$$\mathrm{d}p=-\frac{p}{RT}\mu g\mathrm{d}z$$

所以

$$\frac{\mathrm{d}p}{p}=-\frac{\mu g}{RT}\mathrm{d}z$$

(2) 绝热过程满足 $T^{\gamma/(1-\gamma)}p=$ 常数，所以

$$\frac{\mathrm{d}p}{p}=\frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{\mathrm{d}T}{T}$$

(3) 比较上述结果可知

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}=\left(\frac{1}{\gamma}-1\right)\frac{\mu g}{R}$$

对 N_2，$\mu=28\mathrm{g}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$，$\gamma=1.4$ 时

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\approx-9.4\times10^{-5}\mathrm{K/cm}$$

(4) 由(1)可得

$$p(z)=p_0\exp\left(-\frac{\mu g}{RT}z\right)$$

(5) 由(1)和(2)可得

$$\frac{\mathrm{d}p}{p}=-\frac{\mu g}{RT}\mathrm{d}z.\ pT^{\gamma/(1-\gamma)}=p_0T_0{}^{\gamma/(1-\gamma)}$$

所以

$$p^{-1/\gamma}\mathrm{d}p=-\frac{\mu g}{RT_0}p_0^{1-\frac{1}{\gamma}}\mathrm{d}z$$

$$p(z)=p_0\left[1-\frac{\mu g}{RT_0}\left(1-\frac{1}{\gamma}\right)z\right]^{\gamma/(\gamma-1)}.$$

显然，此结果只适用于 $z<\dfrac{RT_0\gamma}{\mu g(\gamma-1)}$.

3.39 引力场中的等离子体：完全电离的离子气体，在均匀引力场 g 中平衡. 离子荷电量为 $Z|e|$，原子量为 A. 气体具有恒定温度 T，离子与电子之间处于热平衡. 气体的密度很小，可忽略粒子间的局域相互作用.

(1) 证明：为避免电荷分离，必须有均匀电场 E，

$$\boldsymbol{E}=\frac{-(Am_\mathrm{p}-m_\mathrm{e})}{(1+Z)|e|}\boldsymbol{g}$$

式中，m_p、m_e 分别为质子、电子质量.

(2) 证明：如果等离子体处于非等温情况，上述方程仍然成立.（提示：每一成分 i 按遵从流体静力平衡方程的理想气体对待，即

$$\frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}x} = n_i F_{ix}$$

式中，p_i 为第 i 组分的分压，n_i 为其数密度，F_{ix}为每个粒子所受合力的 x 分量).

(3) (1)中的方程对整个太阳也成立，其中 E 和 g 都沿径向，证明太阳表面的电荷大约为

$$Q = \frac{A}{1+Z}\frac{GMm_\mathrm{p}}{|e|},$$

M 为太阳质量.

(4) 太阳质量 $M=2\times10^{33}\mathrm{g}$，若太阳组分是纯氢，$Q$ 等于多少库仑？假设不存在电荷分离是一个好的近似吗？

证 (1) 任选 g 场中一点为引力势零点，该处的数密度为 n_0，高度方向与 g 相反. 设有与 g 相反的均匀电场 E. 电子与离子数密度随高度的分布分别为

$$n_\mathrm{e}(h) = n_{0\mathrm{e}}\mathrm{e}^{-(m_\mathrm{e}gh+E|e|h)/kT}$$

$$n_I(h) = n_{0I}\mathrm{e}^{-(Am_\mathrm{p}gh-EZ|e|h)/kT}$$

电荷不分离，需有 $n_I(h)/n_\mathrm{e}(h)=n_{0I}/n_{0\mathrm{e}}$，即

$$Am_\mathrm{p}g - EZ|e| = m_\mathrm{e}g + E|e|$$

$$E = \frac{Am_\mathrm{p}-m_\mathrm{e}}{(Z+1)|e|}g, \quad 或\ \boldsymbol{E} = -\frac{Am_\mathrm{p}-m_\mathrm{e}}{(1+Z)|e|}\boldsymbol{g}$$

(2)
$$\frac{\mathrm{d}p_I}{\mathrm{d}h} = n_I(-Am_\mathrm{p}g + Z|e|E)$$

$$\frac{\mathrm{d}p_\mathrm{e}}{\mathrm{d}h} = n_\mathrm{e}(-m_\mathrm{e}g - |e|E)$$

平衡时，每个粒子(在同一高度)对应的压力应相同，

$$\frac{1}{n_I}\frac{\mathrm{d}p_I}{\mathrm{d}h} = \frac{1}{n_\mathrm{e}}\frac{\mathrm{d}p_\mathrm{e}}{\mathrm{d}h}$$

即

$$-Am_\mathrm{p}g + Z|e|E = -m_\mathrm{e}g - |e|E$$

因而

$$E = \frac{Am_\mathrm{p}-m_\mathrm{e}}{(1+Z)|e|}g$$

(3) 取 $\boldsymbol{E}=\frac{Q}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\frac{\boldsymbol{r}}{r}$，$\boldsymbol{g}=-\frac{GM}{r^2}\frac{\boldsymbol{r}}{r}$，则

$$\frac{Q}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{GM}{r^2}\frac{Am_\mathrm{p}-m_\mathrm{e}}{(1+Z)|e|} \approx \frac{GM}{r^2}\frac{Am_\mathrm{p}}{(1+Z)|e|}$$

因而

$$Q = 4\pi\varepsilon_0 GMAm_\mathrm{p}/(1+Z)|e|$$

(4) 对氢：$A=1$，$Z=1$，故

$$Q \approx \frac{4\pi\varepsilon_0 GMm_\mathrm{p}}{2|e|} \approx 77\mathrm{C}$$

式中

$$\varepsilon_0 = 0.8854 \times 10^{-11}\mathrm{C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}}, \quad |e| = 1.602 \times 10^{-19}\mathrm{C},$$
$$G = 6.673 \times 10^{-11}\mathrm{N \cdot m^2 \cdot kg^{-2}}, \quad m_p = 1.673 \times 10^{-27}\mathrm{kg}, \quad M = 1.984 \times 10^{30}\mathrm{kg}$$

三、电磁系统的热力学基本方程及平衡条件

3.40　一自旋体系处于温度为 T 的热平衡态，μ 为每个自旋的磁矩，M 为每个自旋的平均磁化强度（$-\mu<M<\mu$），对给定的磁化强度 M，每个自旋的自由能为 $F(M)$.

(1) 如果

$$F(M) = \lambda\begin{cases}\left(\left|\dfrac{M}{\mu}\right| - \dfrac{1}{2}\right)^2, & 1 \geqslant \left|\dfrac{M}{\mu}\right| \geqslant \dfrac{1}{2} \\ 0, & \left|\dfrac{M}{\mu}\right| \leqslant \dfrac{1}{2}\end{cases}$$

式中，λ 为常数，求 M 对外磁场 B 的依赖关系；

(2) 如果某人给出

$$F(M) = \lambda\left\{\left(\frac{M}{\mu}\right)^4 - \left(\frac{M}{\mu}\right)^2\right\}$$

你应该看出这是不可能的——该表达式违反了热力学的一条基本凸原理.(a)表述这一原理；(b)检验上述表达是否满足该原理；(c)用至少一个例子讨论，如果这原理不被满足，热力学将会出什么错.

解　(1) 由 $\mathrm{d}F=-S\mathrm{d}T+\mu_0 H\mathrm{d}M$，式中 $\mu_0=1.257\times10^{-6}\mathrm{H \cdot m^{-1}}$为真空磁导率.得

$$\mu_0 H = \left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_T = \begin{cases}0, & \left|\dfrac{M}{\mu}\right| \leqslant \dfrac{1}{2} \\ \dfrac{2\lambda}{\mu}\left(\dfrac{M}{\mu} - \dfrac{1}{2}\right), & \dfrac{1}{2} \leqslant \dfrac{M}{\mu} \leqslant 1 \\ \dfrac{2\lambda}{\mu}\left(\dfrac{M}{\mu} + \dfrac{1}{2}\right), & -1 \leqslant \dfrac{M}{\mu} \leqslant -\dfrac{1}{2}\end{cases}$$

因而

$$B = \mu_0(H + M) = \begin{cases}\mu_0 M, & \left|\dfrac{M}{\mu}\right| \leqslant \dfrac{1}{2} \\ \mu_0 M + \dfrac{2\lambda}{\mu}\left(\dfrac{M}{\mu} - \dfrac{1}{2}\right), & \dfrac{1}{2} \leqslant \dfrac{M}{\mu} \leqslant 1 \\ \mu_0 M + \dfrac{2\lambda}{\mu}\left(\dfrac{M}{\mu} + \dfrac{1}{2}\right), & -1 \leqslant \dfrac{M}{\mu} \leqslant -\dfrac{1}{2}\end{cases}$$

(2) (a) 关于自由能的凸性原理是：自由能是温度的凸性函数，是磁化强度的凹性函数，如果$\left(\dfrac{\partial^2 F}{\partial M^2}\right)_T$存在，则

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2}\right)_T \geqslant 0$$

(b) 若 $F(M)=\lambda\left[\left(\dfrac{M}{\mu}\right)^4-\left(\dfrac{M}{\mu}\right)^2\right]$，则

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2}\right)_T = \frac{2\lambda}{\mu^2}\left(\frac{6M^2}{\mu^2} - 1\right)$$

当$\left|\frac{M}{\mu}\right|<\sqrt{\frac{1}{6}}$时，$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2}\right)_T<0$，即不具有凹性.

(c) 如果凸性原理不成立，例如

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2}\right)_T=\mu_0\chi_T^{-1}<0$$

即

$$\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T<0$$

则平衡态熵极小，平衡态不稳定.

3.41　解释绝热去磁降温的原理. 什么因素限制了由此方法得到的温度.

解　磁介质的热力学基本方程为 $dU=TdS+\mu_0 HdM$. 吉布斯函数 $G=U-TS-\mu_0 HM$，所以 $dG=-SdT-\mu_0 MdH$. 由 G 的全微分条件得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T=\mu_0\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$$

又由式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T=-\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S$$

及比热容的定义 $c_H=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H$ 得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S=-\frac{\mu_0 T}{c_H}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$$

假设磁介质服从居里定律

$$M=\frac{c_v}{T}H$$

代入上式得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S=\frac{c_v}{c_H T}\mu_0 H$$

由此可知，在绝热条件下减少磁场时，磁介质的温度将降低，这就是绝热去磁降温的原理.

利用绝热去磁可以产生 1K 至 1mK 的低温，但当温度降到 mK 量级时，顺磁离子间的相互作用便不能忽略. 磁矩间的相互作用相当于产生一个等效的磁场，因而妨碍降到更低的温度.

3.42　对一简单磁系统发现，若温度 T 保持不变，而磁场从 H 变化到 $H+\Delta H$，则熵的变化 ΔS 为

$$\Delta S=-\frac{CH\Delta H}{T^2}$$

式中，C 为与系统特性有关的常数. 由此决定磁化强度 M 随 T 的变化关系，并对小 H 画出草图.

解　按题意，

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T=-\frac{CH}{T^2}$$

由 $dG=-SdT-\mu_0 MdH$，有

$$\mu_0\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H=\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T$$

因而

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H=-\frac{CH}{\mu_0 T^2}$$

$$M=\frac{CH}{\mu_0 T}$$

其草图如图 3.6 所示.

图 3.5

3.43 有一磁性盐满足：磁化率 $\chi=b/T$，比热容 $c_H=aV/T^2$（a、b 均为常数）. 现把温度为 T_i 的此物质的一个样品放入磁场强度为 H 的磁场中，然后绝热地把磁场减为 0. 求末态温度.

解 这可以看作是一个可逆绝热过程，从而有

$$0=dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT+\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH$$

由 $c_H=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H$ 和 $dG=-SdT-\mu_0 MVdH$，有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T=\mu_0 V\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$$

而 $M=\chi H$，故

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T=\mu_0 VH\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_H=\mu_0 VH\frac{d\chi}{dT}$$

所以，对上述绝热过程有

$$\frac{dT}{dH}=-\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T\Big/\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H=-\frac{\mu_0 VHT}{c_H}\frac{d\chi}{dT}=b\mu_0 TH/a$$

积分得

$$\ln\frac{T_f}{T_i}=\frac{b}{2a}\mu_0(H_f^2-H_i^2)$$

取 $T_f=T$，$H_f=0$ 及 $H_i=H$，则得磁性盐的末态温度 T 为

$$T=T_i\exp\left(-\frac{b}{2a}\mu_0 H^2\right)$$

3.44 一顺磁系统，处于均匀外场中且和环境绝热，其感应磁矩为 $M=aH/T$，在给定 H 时，比热容为 $c_H=b/T^2$，其中 a、b 为常数. 如果 H 准静态地降为零，系统温度会发生什么变化？要使温度变为初始温度的 1/2，初始场强 H 要多大？

解 由热力学基本方程 $dU=TdS+\mu_0 HdM$ 得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_S=\mu_0\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_M$$

即

$$\frac{1}{\mu_0}\frac{\partial(T,S)}{\partial(H,M)}=-1$$

故

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S=\frac{\partial(T,S)}{\partial(H,S)}=\frac{\partial(H,T)}{\partial(H,S)}\cdot\frac{\partial(H,M)}{\partial(H,T)}\cdot\frac{\partial(T,S)}{\partial(H,M)}$$

$$=-\mu_0\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H=-\frac{\mu_0 T}{c_H}\cdot\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H=\frac{a}{b}\mu_0 TH$$

于是,$T_f=T_i e^{-\frac{a\mu_0}{2b}H_i^2}$,即系统温度会下降.若

$$T_f=\frac{1}{2}T_i,\quad 则\quad H_i=\sqrt{\frac{2b}{a\mu_0}\ln 2}$$

3.45 在一个无限小的准静态过程中,外界对磁介质做功可表示为

$$dW=\mu_0 H dM$$

式中,H 为外磁场,M 为介质的总磁矩,$M=mV$,m 为介质的磁化强度,μ_0 为真空磁导率.磁介质的总磁矩 M 和内能 U 分别为

$$M=aH/T$$

$$U=C_M T$$

式中,a 和 C_M 为常数,T 为绝对温度.

(1) 求磁场不变时的热容量 C_H,用 C_M、a、H 和 T 表示之;

(2) 在温度保持不变时,磁场从 H_0 变到 H_1,求熵的变化;

(3) 如果 a 是温度 T 的函数,则 C_M 将依赖于 M,证明

$$\left(\frac{\partial C_M}{\partial M}\right)_T=\mu_0\frac{TM}{a^2}\frac{da}{dT}$$

解 (1) 热力学基本方程为

$$TdS=dU-\mu_0 HdM=C_M dT-\mu_0 H d\left(\frac{aH}{T}\right)=\left(C_M+\frac{a\mu_0 H^2}{T^2}\right)dT-\frac{a\mu_0 H}{T}dH$$

由此得

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H=C_M+\frac{\mu_0 aH^2}{T^2}$$

即

$$C_H=C_M+\frac{\mu_0 aH^2}{T^2}$$

(2) 由熵方程得

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T=-\frac{a\mu_0 H}{T}$$

当 T 保持不变,磁场从 H_0 变到 H_1,其熵变

$$\Delta S=-\frac{a\mu_0}{T^2}\int_{H_0}^{H_1}HdH=\frac{a\mu_0}{2T^2}(H_0^2-H_1^2)$$

(3) 如果 $a=a(T)$,则由热力学基本方程

$$dU=TdS+\mu_0 HdM=C_M dT+\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T+\mu_0 H\right]dM$$

由麦克斯韦关系式得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T=-\mu_0\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M$$

代入上式，并注意 $H=\dfrac{MT}{a(T)}$，得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T=\mu_0\left[H-T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M\right]=\mu_0\frac{MT^2}{a^2}\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}T}$$

由 $U=C_MT$ 得 $C_M=\dfrac{U}{T}$，所以

$$\left(\frac{\partial C_M}{\partial M}\right)_T=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T=\mu_0\frac{MT}{a^2}\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}T}$$

3.46　磁介质置于外磁场 H 中，并受到外压力的作用，对于等温可逆过程，试求出磁致伸缩与压磁效应之间的关系，并计算磁场由零增加到 H(弱场)时因磁致伸缩而产生的体积的相对变化.

解　在磁场和外压力的作用下，外界对磁介质所做的元功为

$$\mathrm{d}W=-p\mathrm{d}V+\mu_0H\mathrm{d}M$$

式中，M 为介质的总磁矩，磁介质的热力学基本方程为

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V+\mu_0H\mathrm{d}M$$

定义磁介质的吉布斯函数 $G=U-TS+pV-\mu_0HM$，G 的全微分为

$$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p-\mu_0M\mathrm{d}H$$

由全微分条件得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p}=-\mu_0\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,H}$$

上式的左边表示磁致伸缩，右边表示压磁效应，它们之间由上述关系式联系.

若设磁介质的磁化率为 χ，则磁化强度 $m=\chi H$，介质的总磁矩

$$M=mV=\chi HV$$

对于等温可逆过程

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p}=-\mu_0\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,H}=-\mu_0H\left[V\left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T+\chi\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]=-\mu_0HV\left[\left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T-\chi\kappa_T\right]$$

式中，$\kappa_T=-\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 为等温压缩系数. 因为 H 为弱场，ΔV 为一小量，$|\Delta V/V|\ll1$，故可略去 κ_T 对 H 的依赖性. 完成对上述方程的积分，得

$$\int_V^{V+\Delta V}\frac{\mathrm{d}V}{V}=\int_0^H\mu_0H\left[\chi\kappa_T-\left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T\right]\mathrm{d}H$$

即

$$\ln\left(1+\frac{\Delta V}{V}\right)=\frac{\mu_0H^2}{2}\left[\chi\kappa_T-\left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T\right]$$

由于 $\left|\dfrac{\Delta V}{V}\right|\ll1$，所以

$$\ln\left(1+\frac{\Delta V}{V}\right)\approx\frac{\Delta V}{V}$$

最后得到当磁场从零增加到 H 时，磁介质体积的相对变化

$$\frac{\Delta V}{V}=\frac{\mu_0 H^2}{2}\left[\chi\kappa_T-\left(\frac{\partial\chi}{\partial p}\right)_T\right]$$

3.47　沿磁场 H 放置长度为 L 的棒，受到外面的拉力 F，对于等温可逆的磁化，将引起棒长的改变. 由实验得知，当拉力足够大，磁场足够弱时，磁矩可表为 $M=cLH/F$，式中 c 为常数. 回答下列几个问题：

(1) 写出热力学基本方程，即内能的全微分式；

(2) 定义吉布斯函数 $G=U-TS-FL-\mu_0 HM$，证明

$$\left(\frac{\partial L}{\partial H}\right)_{T,F}=\mu_0\left(\frac{\partial M}{\partial F}\right)_{T,H}$$

(3) 若磁场由零增至 H，则棒长的相对变化为

$$\frac{\Delta L}{L}=\frac{\mu_0 C}{2F^2}H^2(\alpha F-1)$$

式中，$\alpha=\frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial F}\right)_{T,H}$是弹性系数，可认为与 H 无关.

解　当磁介质在磁场 H 中磁化，又受外力 F 的拉伸时，外界对系统所做的元功为

$$\mathrm{d}W=\mu_0 H\mathrm{d}M+F\mathrm{d}L$$

(1) 热力学基本方程为

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S+\mu_0 H\mathrm{d}M+F\mathrm{d}L$$

(2) 引入吉布斯函数 $G=U-TS-\mu_0 HM-FL$，可得 G 的全微分式为

$$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T-L\mathrm{d}F-\mu_0 M\mathrm{d}H$$

G 的独立变量为 T、F 和 H. 由 $\mathrm{d}G$ 的全微分条件得

$$\left(\frac{\partial L}{\partial H}\right)_{T,F}=\mu_0\left(\frac{\partial M}{\partial F}\right)_{T,H}$$

(3) 由题意知 $M=CLH/F$，所以

$$\left(\frac{\partial M}{\partial F}\right)_{T,H}=CH\left[\frac{1}{F}\left(\frac{\partial L}{\partial F}\right)_{T,H}-\frac{L}{F^2}\right]=CHL\left(\frac{\alpha}{F}-\frac{1}{F^2}\right)$$

代入上式得

$$\left(\frac{\partial L}{\partial H}\right)_{T,F}=C\mu_0 HL\left(\frac{\alpha}{F}-\frac{1}{F^2}\right)$$

在恒温 T 和恒定拉力 F 下，磁场从零增至 H，作如下积分：

$$\int_L^{L+\Delta L}\frac{\mathrm{d}L}{L}=\int_0^H C\mu_0 H\left(\frac{\alpha}{F}-\frac{1}{F^2}\right)\mathrm{d}H$$

得

$$\ln\left(\frac{L+\Delta L}{L}\right)=\frac{1}{2}C\mu_0 H^2\left(\frac{\alpha}{F}-\frac{1}{F^2}\right)$$

这里已假设弹性系数 α 与磁场 H 无关. 由于 $\left|\frac{\Delta L}{L}\right|\ll 1$ $\ln\left(1+\frac{\Delta L}{L}\right)\approx\frac{\Delta L}{L}$，所以由上式得

$$\frac{\Delta L}{L}=\frac{C\mu_0 H^2}{2F^2}(\alpha F-1)$$

3.48　(1) 对电介质建立热力学基本方程，并证明

$$\left(\frac{\partial P}{\partial p}\right)_{T,E}=-\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{T,p}$$

式中，P 为电矩，p 为压强，E 为电场强度，V 为电介质的体积. 并说明等式的意义.

（2）对电介质还可以证明如下公式：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S=-\frac{T}{c_E}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$$

式中，c_E为恒定电场下的比热容，S 为熵.

证 （1）当电介质处于电场 E 中时，需计及体积功和介质极化的极化功，外界对电介质所做的元功可表示为

$$\mathrm{d}W=-p\mathrm{d}V+E\mathrm{d}P$$

式中，P 为电介质的电矩，介质的热力学基本方程为

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V+E\mathrm{d}P$$

定义吉布斯函数 $G=U-TS+pV-EP$，它的全微分式为

$$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p-P\mathrm{d}E$$

由于 $\mathrm{d}G$ 为全微分，故有

$$\left(\frac{\partial P}{\partial p}\right)_{T,E}=-\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{T,p}$$

上式左边的偏导数表示在温度 T 和电场 E 保持不变时，由于压强 p 的改变引起介质电矩 P 的改变率，这一现象称为压电效应，右边表示在温度 T 和压强 p 保持不变时，由于电场 E 的改变，引起介质体积 V 的改变率，这一现象称为电致伸缩，上式描述这两种现象之间的关系.

（2）如果电介质的体积变化可以忽略，则只有极化功，$\mathrm{d}W=E\mathrm{d}P$，热力学基本方程为

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S+E\mathrm{d}P$$

引入电介质的焓 $H=U-EP$，H 的全微分式

$$\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S-P\mathrm{d}E$$

由 $\mathrm{d}H$ 的全微分条件得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S=-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_E$$

由偏导数的性质得

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_E=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_E=\frac{T}{c_E}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$$

代入即得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S=-\frac{T}{c_E}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$$

3.49 若一电介质的状态方程为 $P=cVE/T$，式中 P 为电矩，E 为电场强度，V 为电介质的体积，c 为常数.

（1）在等温过程中，电场强度从 E_i 变到 E_f，求电介质吸收的热量；

（2）在可逆绝热过程中，当电场 E 从 E_i 变到 E_f 时，电介质的温度改变多少？设电介质的比热容 c_E为常数.

解　(1) 选 T、E 作为独立变量，$S=S(T,E)$，则

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E dT+\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T dE$$

式中，$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E=\frac{c_E}{T}$，为求 $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T$，从热力学基本方程出发，

$$dU=TdS+EdP$$

式中，元功 $dW=EdP$，且忽略了体积功. 引入吉布斯函数 $G=U-TS-EP$，它的微分式为

$$dG=-SdT-PdE$$

由于 dG 为全微分，故有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$$

把这些都代入 dS 方程，得

$$TdS=c_E dT+T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE=c_E dT-\frac{c_v}{T}EdE$$

在等温过程中，电场 E 从 E_i 变到 E_f，电介质吸收的热量

$$Q=\int TdS=-\frac{c_v}{T}\int_{E_i}^{E_f}EdE=-\frac{c_v}{2T}(E_f^2-E_i^2)$$

(2) 在可逆绝热过程中 $dS=0$，由 TdS 方程得

$$c_E dT-\frac{c_v}{T}EdE=0$$

当电场 E 从 E_i 变到 E_f，电介质的温度由 T_i 变到 T_f，对上式积分得

$$\int_{T_i}^{T_f}TdT=\frac{c_v}{C_E}\int_{E_i}^{E_f}EdE$$

完成积分，得

$$T_f^2-T_i^2=\frac{c_v}{C_E}(E_f^2-E_i^2)$$

电介质温度的改变为

$$\Delta T=T_f-T_i=T_i\left\{\sqrt{1+\frac{c_v}{C_E T_i^2}(E_f^2-E_i^2)}-1\right\}$$

若 $\Delta E=E_f-E_i$ 为一小量，则上式可简化为

$$\Delta T=\frac{c_v E}{c_E T_i}\Delta E$$

3.50　一平板电容器充满介电常数为 $\varepsilon(T)$ 的电介质，平板的面积为 A，板间距离为 d，当两板间的电势差可逆等温地由 φ_0 变到 φ，证明电容器吸收的热量为

$$Q=\frac{AT}{2d}\frac{d\varepsilon}{dT}(\varphi^2-\varphi_0^2)$$

证　外电场对电容器做功 $dW=\varphi dq$，系统的热力学基本方程为

$$dU=TdS+\varphi dq$$

引入吉布斯函数 $G=U-TS-\varphi q$，它的微分式为

$$dG=-SdT-qd\varphi$$

由 dG 的全微分性质，得麦克斯韦关系

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)_T = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_\varphi$$

平板电容器的电容 $C=\frac{\varepsilon A}{d}$，电容器上电荷量 q 为

$$q = C\varphi = \frac{\varepsilon A}{d}\varphi$$

令熵 $S=S(T,\varphi)$，则 TdS 方程为

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\varphi dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)_T d\varphi = c_\varphi dT + T\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_\varphi d\varphi = c_\varphi dT + \frac{TA}{d}\frac{d\varepsilon}{dT}\varphi d\varphi$$

式中，c_φ为电势差 φ 保持不变时电容器的比热容. 在可逆等温过程中

$$TdS = \frac{TA}{d}\frac{d\varepsilon}{dT}\varphi d\varphi$$

当电势差可逆等温地由 φ_0 变到 φ 时，电容器吸收的热量

$$Q = \int TdS = \frac{TA}{d}\frac{d\varepsilon}{dT}\int_{\varphi_0}^{\varphi}\varphi d\varphi = \frac{AT}{2d}\frac{d\varepsilon}{dT}(\varphi^2 - \varphi_0^2)$$

3.51　一个 100Ω 的电阻在常温 300K 下通过 10A 的电流达 300s.

(1) 电阻的熵变是多少?

(2) 总体的熵变是多少?

(3) 总体内能的变化是多少?

(4) 总体亥姆霍兹自由能的变化是多少?

解　(1) 因电阻保持恒温，即其状态不变，而熵是状态的函数，故知电阻器的熵变为零：$\Delta S_1=0$.

(2) 由电阻器传给外界(恒温热源)的热量为

$$I^2Rt = 3 \times 10^6 \mathrm{J}$$

恒温热源熵增加为 $\Delta S_2=3\times10^6/300=10^4(\mathrm{J/K})$. 因此，总体的熵变为

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 10^4 \mathrm{J/K}$$

(3) 总体内能的增加为

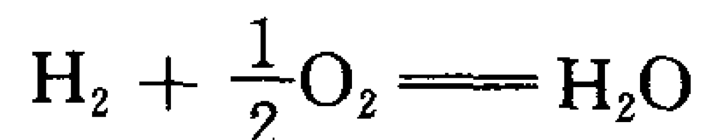
$$\Delta U = 3 \times 10^6 \mathrm{J}$$

(4) 总体自由能的增加

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = 0$$

3.52　一给定类型的燃料电池，以 O_2 供给一电极而以 H_2 供给另一电极，由其化学反应而产生电能 W. O_2 和 H_2 都是在 1atm 及 298K 下供给电极，然后在等温等压下生成水. 假定此反应是可逆的，并假定电池的内电阻可忽略不计，试计算电池的电动势

解　反应方程式为



$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$$

在可逆等温等压过程中，系统吉布斯函数的减少，等于系统对外做的总功与系统因体积变化所做之功的差值，当忽略体积变化时，系统对外做功. 即等于电场所做的功 εdq，式中 ε 为电池的电动势，dq 为通过电池的电量. 因此

$$-dW = \varepsilon dq$$

或

$$-\sum_i(\Delta h_i - T\Delta S_i) = \varepsilon\Delta q$$

欲形成 1mol 的水,在电路中必有 $2F$ 电量通过,即 $\Delta q=2F$,F 为法拉第常数,$1F=96500$ $\mathrm{C\cdot mol^{-1}}$. 因此,电动势

$$\mathscr{E} = \frac{1}{2F}\left[TS_W - h_W - T\left(S_{\mathrm{H}} + \frac{1}{2}S_O\right) + \left(h_{\mathrm{H}} + \frac{1}{2}h_O\right)\right]$$

将

$$S_O = 201\mathrm{J\cdot mol^{-1}K^{-1}},\quad S_{\mathrm{H}} = 128\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$S_W = 66.7\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}},\quad h_O = 17200\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$h_{\mathrm{H}} = 8100\mathrm{J\cdot mol^{-1}},\quad h_W = -269300\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

及 $T=298\mathrm{K}$ 代入,得 $\mathscr{E}=1.23\mathrm{V}$.

第四章　相变与相平衡

一、气、液、固三相的转变，克拉珀龙方程

4.1　20g 0℃的冰掉入装有 120g 70℃水的烧杯中，忽略烧杯的热容量，计算混合后的最终温度(冰的溶解热为 80cal/g).

解　设混合后达到平衡时的温度为 T℃，则

$$M_1L_{溶}+M_1c_{p水}T=M_2c_{p水}(70-T)$$

将 $M_1=20\text{g}$，$M_2=120\text{g}$，$L_{溶}=80\text{cal/g}$ 及 $c_{p水}=1\text{cal/g}$ 代入，解之得 $T\approx48.57$℃.

4.2　在大气压为 1atm 和 100℃时水的熵为 0.31cal/(g·K)，同样条件下水蒸气的熵是 1.76cal/(g·K).

(1) 此温度下汽化热是多少?

(2) 此条件下，蒸气的焓是 640cal/g，求同样条件下水的焓；

(3) 求大气压为 1atm 和 100℃下，水和水蒸气的吉布斯自由能；

(4) 证明吉布斯自由能在等压等温过程中不变.

解　(1) 汽化热

$$L=T\cdot\Delta S=540\text{cal/g}$$

(2) $\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p$，故 $H_{水}=H_{汽}-T\Delta S=100\text{cal/g}$

(3) $G=H-TS$，故

$$G_{水}=H_{水}-TS_{水}=-16\text{cal/g}$$

$$G_{汽}=H_{汽}-TS_{汽}=-16\text{cal/g}$$

(4) 证　$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p$，故在等温等压过程中，$\mathrm{d}G=0$，$G$ 不变.

4.3　在大气压为 1atm 及温度为 0℃时，冰的溶解热为 1.4363kcal/mol，密度为 0.917g/cm^3，水的密度为 0.9998g/cm^3. 如果 1mol 的冰在这些条件下被溶解，求：

(1) 对外所做的功；

(2) 内能的变化；

(3) 熵的变化.

解　(1) 体系对外做功

$$W=p(V_2-V_1)=1.013\times10^5\text{N}\cdot\text{m}^{-2}\left(\frac{18}{0.9998}-\frac{18}{0.917}\right)\text{cm}^3$$

$$=-0.165\text{J}=-0.034\text{cal}$$

(2) 1mol 的冰吸收的热量等于其溶解热：

$$Q=1.4363\times10^3\text{cal}$$

因此内能的变化为

$$\Delta U=Q-W\approx Q=1.4363\times10^3\text{cal}$$

(3) 熵变

$$\Delta S=\frac{Q}{T}=\frac{1.4363\times 10^{3}}{273}\approx 5.26\text{cal/K}$$

4.4 在定压下，10kg 20℃的水与－10℃的热源接触而变成－10℃的冰. 已知在定压下水和冰的热容量分别为 4180 和 2090J/(kg·K)；冰的溶解热为 3.34×10^5J/kg. 计算整个体系的总熵变.

解 20℃的水变成－10℃的冰经历下列物理过程：20℃的水$\xrightarrow[①]{\Delta S_1}$0℃的水$\xrightarrow[②]{\Delta S_2}$0℃的冰$\xrightarrow[③]{\Delta S_3}$－10℃的冰. 其中，过程①、③是放热降温过程，熵减少，过程②是水的凝结过程，放出潜热，其熵减少. 由于整个过程是在定压下进行的，因此可以设想一个定压过程来计算其熵变.

$$\Delta S_1=\int_{293}^{273}\frac{mc_{p水}}{T}\mathrm{d}T=mc_{p水}\ln\frac{273}{293}=-2955(\text{J/K})$$

$$\Delta S_2=-\frac{|Q_{放}|}{T_0}=-\frac{10\times 3.34\times 10^5}{273}\doteq-1.2234\times 10^4(\text{J/K})$$

$$\Delta S_3=\int_{273}^{263}\frac{mc_{p冰}}{T}\mathrm{d}T=mc_{p冰}\ln\frac{263}{273}=-780\text{J/K}$$

在此过程中，热源吸热熵增加

$$\Delta S_e=\frac{10\times(4180\times 20+3.34\times 10^5+2090\times 10)}{263}=16673(\text{J/K})$$

因此，整个体系的总熵变为

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3+\Delta S_e=704\text{J/K}$$

4.5 已知某液体的气化热为 10^{10}erg/g. 试估计其表面张力.

解 表面张力就是单位面积的表面自由能，因此表面张力 $\sigma\approx Q\cdot r\cdot\rho$，其中，$Q$ 为气化热，r 为表面厚度($r=10^{-8}$cm)，ρ 为液体密度($\rho=1\text{g/cm}^3$). 这样

$$\sigma=10^{10}\times 10^{-8}\times 1=100(\text{dyn/cm})$$

4.6 对下列各命题，判断其正确性，答案用 T(代表正确)及 F(代表错误)来表示.

(1) 液相在绝对零度能存在；

(2) 固相能存在于临界温度之上；

(3) 氧的沸点温度比氮的高；

(4) He^4 的最大转换温度小于 20K；

(5) 气体的 γ 值总是大于 1；

(6) 当压缩机以同样的速率压缩气体时，双原子分子气体将比单原子分子气体更热；

(7) 制冷机的工作系数能大于 1.

解 (1) F；(2) F；(3) T；(4) F；(5) T；(6) F；(7) T.

4.7 冰、水和水蒸气各 1g，在一封闭的容器中处于热平衡，压强为 4.58mmHg，温度为 0.01℃. 对此系统加热 60cal. 总体积保持不变，准确到 2%、试计算出达到平衡后冰、水及水蒸气的重量.

解 设水蒸气原来的体积为 V_0，加热后的体积为 V，再次达到平衡后冰、水及水蒸气

的重量分别为 x、y 及 z，则有

$$x + y + z = 3\text{g} \tag{1}$$

$$(1 - x)L_{升华} + (1 - y)L_{汽化} = Q = 60\text{cal} \tag{2}$$

$$\frac{1 - x}{\rho_{冰}} + \frac{(1 - y)}{\rho_{水}} + V_0 = V \tag{3}$$

式中，

$$V_0 = \frac{RT}{\mu p} \tag{4}$$

$$V = \frac{z}{\mu p}RT \tag{5}$$

由式(1)～(5)联立可解得

$$x = 1 - \frac{Q\rho_{冰} - aL_{汽化}}{b} \tag{6}$$

$$y = 1 - \frac{aL_{升华} - Q\rho_{水}}{b} \tag{7}$$

$$z = 1 - \frac{Q(\rho_{水} - \rho_{冰}) + a(L_{汽化} - L_{升华})}{b} \tag{8}$$

式中，

$$a = (V - V_0)\rho_{水}\,\rho_{冰} = (z - 1)V_0\rho_{水}\,\rho_{冰} \tag{9}$$

$$b = \rho_{冰}\,L_{升华} - \rho_{水}\,L_{汽化} \tag{10}$$

将式(9)代入式(8)，解得

$$z = 1 - \frac{Q(\rho_{水} - \rho_{冰})}{b - V_0\rho_{水}\,\rho_{冰}(L_{升华} - L_{汽化})} \tag{11}$$

将 $\mu = 18\text{g/mol}$，$p = 4.58\text{mmHg} = 610\text{Pa}$，$T = 273.16\text{K}$，$R = 8.31\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$，$\rho_{冰} = 0.917\text{g/cm}^3$，$\rho_{水} = 1\text{g/cm}^3$，$L_{升华} = 676\text{cal/g}$ 及 $L_{汽化} = 596\text{cal/g}$ 代入，可解得

$$V_0 = 0.2067\text{m}^3$$

将数据代入式(11)，发现 $V_0\rho_{水}\,\rho_{冰}(L_{升华} - L_{汽化}) \gg b$，因此得

$$z - 1 \approx \frac{Q(\rho_{水} - \rho_{冰})}{V_0\rho_{水}\,\rho_{冰}(L_{升华} - L_{汽化})} \tag{12}$$

将式(12)代入式(9)，得

$$a \approx \frac{Q(\rho_{水} - \rho_{冰})}{L_{升华} - L_{汽化}} \tag{13}$$

将上面所列数据代入，在准确到 2% 的精度内得

$$x = 0.25\text{g}, \quad y = 1.75\text{g}, \quad z = 1.00\text{g}$$

即 60cal 的热量几乎全都用于将冰溶解成水了。

4.8　给定 100℃、1.0kg 的水及一块 0℃但很大的冰. 一可逆机使水中的热传到冰块中，直到此系统不能再对外做功时，问：

(1) 水的温度是多少？

(2) 溶解了多少冰(冰的溶解热为 80cal/g)？

(3) 热机做了多少功？

解　(1) 由于冰块很大，可以假定其温度不变，在过程进行中，水的温度不断降低. 此系统不能再对外做功，也即循环的效率为零.

$$\eta = 1 - \frac{T_{冰}}{T} = 0, \quad 即 \quad T = T_{冰} = 0℃ = 273\text{K}$$

故此时水的温度为 0℃.

(2) 在此过程中冰块吸热为

$$Q_2 = \int [1 - \eta(t)] \mathrm{d}Q = mc_v \int_{273}^{373} \frac{273}{T} \mathrm{d}T = 8.5 \times 10^4 \text{cal}$$

这些热可溶解冰

$$M = \frac{Q_2}{L_{溶}} = \frac{8.5 \times 10^4 \text{cal}}{80 \text{cal/g}} = 1.06\text{kg}$$

(3) 热机做功

$$W = Q_1 - Q_2 = 1000 \times 100 \times 1 - 8.5 \times 10^4 = 1.5 \times 10^4 (\text{cal}) = 6.3 \times 10^4 (\text{J})$$

4.9　给你一个 50W 的马达，并假定外界空气的温度为 27℃. 问冻结 2kg0℃的水至少需多少时间？已知冰的溶解热 $L = 1.44\text{kcal/mol}$.

解　2kg 0℃的水冻结成冰将放出 $Q_2 = 1.44 \times 2 \times 10^3 \div 18 = 1.6 \times 10^2 (\text{kcal})$的热. 马达的最高工作系数为

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{Q_2}{W_{\min}}$$

因此，

$$W_{\min} = Q_2 \frac{T_1 - T_2}{T_2}$$

用 $P = 50\text{W}$ 的马达至少需时为

$$\tau = \frac{W_{\min}}{P} = \frac{Q_2}{P} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_2}$$

将 $T_1 = 300\text{K}$，$T_2 = 273\text{K}$ 等代入得 $\tau = 1.3 \times 10^3 \text{s}$.

4.10　如果 $M = 1\text{kg}$ 的水和 $t_0 = 25℃$的环境处于热平衡，为了把这 1kg 水冻成 0℃的冰，最少需要做多少功？冰的溶解热 $L = 80\text{cal/g}$，$c_p = 1\text{cal/(g·K)}$.

解　最小功分成两部分：一部分用来把 25℃水冷却至 0℃；另一部分用来实现水→冰相变.

$$W_1 = \int_{T_0}^{T_f} \frac{T_0 - T}{T} Mc_p(-\mathrm{d}T) = Mc_p T_0 \ln \frac{T_0}{T_f} - Mc_p(T_0 - T_f) = 1.1 \times 10^3 (\text{cal})$$

$$W_2 = \frac{T_0 - T_f}{T_f} LM = 7.3 \times 10^3 \text{cal}$$

故至少需要做功

$$W = W_1 + W_2 = 8.4 \times 10^3 \text{cal} = 35 \times 10^3 \text{J}$$

4.11　一个理想的卡诺制冷机，在水的凝结点以 5g/s 的速率将水凝结成冰，使能量释放给 30℃的房间. 如果冰的溶解热为 320J/g.

(1) 能量以多大的速率释放给房间？

(2) 需供给多少千瓦的电能？

(3) 此制冷机的工作系数是多少？

解　(1)制冷机从水中吸收热量的速率为

$$Q_2 = 5\mathrm{g/s} \times 320\mathrm{J/g} = 1.6 \times 10^3\mathrm{J/s}$$

释放热量给房间的速率为

$$Q_1 = \frac{T_1}{T_2}Q_2 = \frac{303}{273} \times 1.6 \times 10^3 = 1.78 \times 10^3(\mathrm{J/s})$$

(2) 需供给电能

$$W = Q_1 - Q_2 = 0.18\mathrm{kW}$$

(3) 工作系数

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{273}{30} = 9.1$$

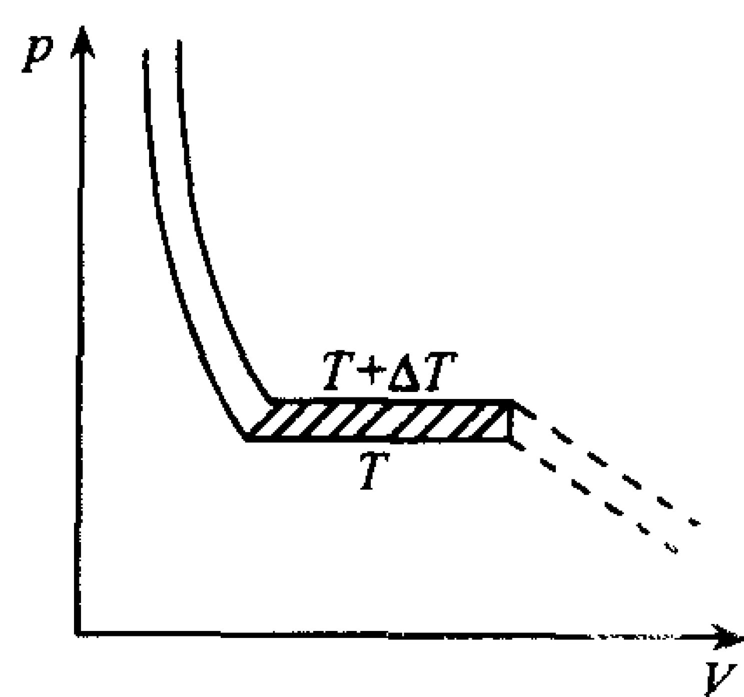


图 4.1

4.12　(1) 图 4.1 给出的是 p-V 图上温度分别为 T 和 $T+\mathrm{d}T$ 的两条等温线，这两条等温线正好通过气液相变区. 考虑在图上阴影区建立一个卡诺循环，试导出相变区蒸气压与温度所满足的克劳修斯-克拉珀龙方程：

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{L}{T\Delta V}$$

其中 L 为摩尔潜热，ΔV 为一摩尔物质的汽液态体积差；

(2) 在 1atm(p_0=1atm)下，液氦的沸点为 T_0=4.2K. 现在我们不断地抽取氦气，使蒸气压保持在 $p_m \ll p_0$. 假定潜热 L 不依赖于温度，而蒸气的密度远小于液体的密度，求此时的温度 T_m，并把结果用 L、T_0、p_0、p_m 和其他一些常数表示出来.

解　(1) 在此无穷小卡诺循环过程中对外做功，由 p-V 图可看出为 $\mathrm{d}W=\mathrm{d}p \cdot \Delta V$. 过程中吸热 $Q=L$，根据卡诺热机的效率可得

$$\frac{\mathrm{d}W}{L} = \frac{\mathrm{d}T}{T}$$

故

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{L}{T\Delta V}$$

(2) 此时

$$\Delta V \equiv V_{汽} - V_{液} \approx V_{汽} = \frac{RT}{p}$$

所以

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{L}{R}\frac{p}{T^2}$$

$$\ln\frac{p_0}{p_m} = \frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_0}\right)$$

因而

$$T_m = \frac{T_0}{\left(1 + \frac{RT_0}{L}\ln\frac{p_0}{p_m}\right)}$$

4.13　许多基于热力学第二定律所得到的结果，可以不必用熵的概念以及类似的热力学函数，方法是考虑一个可逆的卡诺循环，循环中从温度为 $T+\mathrm{d}T$ 的热源中吸取热量 Q 并向温度为 T 的热源中释放一定的热量，使得在温度为 $T+\mathrm{d}T$ 时对外做功 $W+\mathrm{d}W$，而在温度为 T 时外界做功 W. 这样，$Q=\Delta U+W$，其中 ΔU 是体系内能的增加(吸热过程)，则对于卡诺循环必有

$$\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}T} = \frac{Q}{T}$$

在下述两问题中，设计相应的卡诺循环并证明所给的关系.

(1) 一液体(或固体)与其蒸气达到平衡，蒸气压为 p. 设有 1mol 蒸气并把它看作理想气体. 蒸气的比容远大于液体(或固体)的比容. 记 l 为每摩尔汽化热，证明：

$$\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T} = \frac{l}{RT^2}$$

(2) 一液体具有表面内能密度 u 和表面张力 τ.

(1) 证明

$$u = \tau - T\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}T}$$

(2) 如果 $\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}T}<0$，则绝热地增大表面积，将使温度增加还是减小?

证　(1) 考虑下述卡诺循环：在温度为 $T+\mathrm{d}T$、压强为 $p+\mathrm{d}p$ 时蒸发 1mol 蒸气，然后把气体绝热膨胀到 T、p，再在 T、p 下凝结 1mol 蒸气，最后绝热地回到初态，则有 $Q=l$，$\mathrm{d}W\approx(p+\mathrm{d}p)V-pV=V\mathrm{d}p$，其中 V 为蒸气的摩尔体积. 所以

$$\frac{V\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{l}{T}$$

由理想气体状态方程，$V=RT/p$ 可得

$$\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T} = \frac{l}{RT^2}$$

(2) 考虑下述卡诺循环：在温度为 $T+\mathrm{d}T$ 时增加单位表面积，然后绝热继续增加表面积直到温度为 T，再在 T 下减小表面积，最后绝热地回到初态. 对此循环

$$Q = u - \tau$$

$$\mathrm{d}W = -\tau(T+\mathrm{d}T) + \tau(T) = -\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}T}\cdot\mathrm{d}T$$

所以，

$$-\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}T} = \frac{u-\tau}{T}$$

或

$$u = \tau - T\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}T}$$

如果$\frac{d\tau}{dT}<0$，则当表面绝热增加时，温度将降低. 因为由能量守恒有

$$d(Au) = dQ + \tau(T)dA$$

其中 A 为表面积. 又因为绝热有 $dQ=0$，所以，$(u-\tau)dA+Adu=0$，即

$$(u-\tau)dA + A\frac{du}{dT}\cdot dT = 0$$

故

$$\left(\frac{dT}{dA}\right)_{\text{绝热}} = -\frac{u-\tau}{A\frac{du}{dT}}$$

已知$\frac{d\tau}{dT}<0$，则 $u-\tau=-T\frac{d\tau}{dT}>0$，又因为$\frac{du}{dT}>0$，所以，

$$\left(\frac{dT}{dA}\right)_{\text{绝热}} < 0$$

4.14　(1)利用液-汽共存线两边吉布斯函数或化学势的方程推导克劳修斯-克拉珀龙方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(V_V - V_L)}$$

式中，q 为单个粒子的汽化热，V_L 及 V_V 分别表示单个粒子的液体及蒸气的体积；

(2)假定蒸气遵循理想气体规律，它的密度远小于液体的密度，证明

$$p \approx e^{-q/kT}$$

式中，汽化热 q 与温度 T 无关.

解　(1) 根据热力学公式

$$d\mu = -SdT + Vdp$$

及平衡时液体与蒸气的化学势相等的条件，得

$$-S_LdT + V_Ldp = -S_VdT + V_Vdp$$

整理得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_V - S_L}{V_V - V_L}$$

而 $q=T(S_V-S_L)$，代入上式得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(V_V - V_L)}$$

此即克劳修斯-克拉珀龙方程.

(2) 将蒸气看作理想气体，有

$$pV_V = kT$$

由于蒸气的密度远小于液体的密度，因此我们可以将克劳修斯-克拉珀龙方程中的 V_L 略去不计，得

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{q}{kT^2}$$

解之得

$$p \approx e^{-q/kT}$$

4.15　(1) 由热力学第一、第二定律证明，如 H_2O 那样的物质，当它冻结时按 $0.091\text{cm}^3/\text{g}$ 的大小膨胀，则其冻结温度随压力增加而降低.

(2) 溜冰场内，若温度太低则冰变得过硬，溜冰将不愉快(也就是经常摔跤)，估计允许一般体重的人可愉快地溜冰的最低温度(冰的潜热为 80cal/g).

解　用 Ⅰ、Ⅱ 分别表示物质的液相和固相.

(1) 两相共存的条件是化学势 μ 相等，$d\mu^{\text{I}}=d\mu^{\text{II}}$，因而 $V^{\text{I}}dp^{\text{I}}-S^{\text{I}}dT^{\text{I}}=V^{\text{II}}dp^{\text{II}}-S^{\text{II}}dT^{\text{II}}$. 在共存线上，$p^{\text{I}}=p^{\text{II}}=p$，$T^{\text{I}}=T^{\text{II}}=T$，因此，

$$(dp/dT)_{\text{相线}}=\frac{S^{\text{I}}-S^{\text{II}}}{V^{\text{I}}-V^{\text{II}}}$$

高于相变温度有 $\mu^{\text{I}}<\mu^{\text{II}}$，低于相变温度则有 $\mu^{\text{II}}<\mu^{\text{I}}$. 所以在相变温度两边均有 $\left(\frac{\partial\mu^{\text{I}}}{\partial T}\right)_p<\left(\frac{\partial\mu^{\text{II}}}{\partial T}\right)_p$，即 $S^{\text{I}}>S^{\text{II}}$. 对水这类物质，$V^{\text{II}}>V^{\text{I}}$，所以

$$(dp/dT)_{\text{相线}}<0$$

(2) 冰的压力与人体压力(实际上是冰刀对冰面的压力)$\bar{p}$大约相等时对应的温度可认为是允许的最低温度. 水的三相点：$T_0=273.16\text{K}$，$p_0=1\text{atm}$ 一般$\bar{p}\sim 10\text{atm}$，因而有

$$(\bar{p}-p_0)/(T_{\min}-T_0)=-h/T_{\min}\Delta V$$

其中潜热 $h=80\text{cal/g}$，$\Delta V=0.091\text{cm}^3/\text{g}$，则

$$T_{\min}=\frac{T_0}{1+\frac{(\bar{p}-p_0)\Delta V}{h}}\approx T_0(1-2.45\times10^{-4})\approx-0.07^{\circ}\text{C}$$

4.16　下列数据适用于 H_2O 的三相点：温度为 0.01℃，压力为 4.6mmHg，固态比容为 $1.12\text{cm}^3/\text{g}$，液态比容为 $1.00\text{cm}^3/\text{g}$，溶解热为 80cal/g，汽化热为 600cal/g.

(1) 画出 H_2O 的 p-T 图，不必定标，但要求定性正确，标出各相和临界点.

(2) 封有 H_2O 的容器，内部压力从 10^5mmHg 慢慢下降，容器温度保持在 $T=-1.0$℃，描述容器发生了什么行为，并计算相变发生处的压力，假设汽相行为如同理想气体.

(3) 计算相平衡线上点(p,T)处的潜热比 dL/dT 随温度的变化，用 L、比热容 c_p、膨胀系数 α 和初始温度 T、压强 p 处各相的比容 v 表示结果；

(4) 若汽化曲线上 1atm 处的潜热比为 540cal/g，估算沿这条曲线温度高于 10℃的潜热变化. 假设蒸气可按具有转动自由度的理想气体处理.

解 (1) H_2O 的 p-T 图如图 4.2 所示. 由克劳修斯-克拉珀龙方程，知在三相点附近有

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{冰-水}}=\frac{L}{T(v_{\text{水}}-v_{\text{冰}})}=-\frac{80}{273\times0.12}\approx-2.44(\text{cal/cm}^3\cdot\text{K})$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{水-汽}}>0$$

(2) 随着压力降低到冰-水相变点，水放出潜热，放热过程中压力不变. 直到水完全转变成冰，压力继续慢慢下降，到冰-汽相变点，冰吸收热量直到完全转变成汽，压力才继续下降，并始终保持为汽相.

$$p_{水\text{-}冰} = p_0 + \frac{L}{v_{水} - v_{冰}} \cdot \frac{T - T_0}{T_0} \approx 7.7 \times 10^3 \text{cmHg}$$

式中，T 取 272.15K，$T_0 = 273.16\text{K}$，$p_0 = 4.6\text{mmHg}$. 因 $v_{汽} = \frac{kT}{pm} \gg v_{冰}$，$m$ 为水分子质量，故

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} \approx \frac{L}{Tv_{汽}} = \frac{mLp}{T^2 k}$$

$$p_{冰\text{-}汽} \approx p_0 \exp\left[\frac{mL}{k}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right] \approx 4.3\text{mmHg}$$

(3) 由 $L = T(S_1 - S_2)$，得

$$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T} = \frac{L}{T} + T\left(\frac{\mathrm{d}S_1}{\mathrm{d}T} - \frac{\mathrm{d}S_2}{\mathrm{d}T}\right)$$

又　$\mathrm{d}S_1 = \frac{c_{p1}}{T}\mathrm{d}T - \alpha_1 v_1 \mathrm{d}p$，其中 $\alpha_1 = \frac{1}{v_1}\left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_p$，

因而

$$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T} = \frac{L}{T} + (c_{p1} - c_{p2}) - (\alpha_1 v_1 - \alpha_2 v_2) T \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$$

利用 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T = \frac{L}{T(v_1 - v_2)}$，可得

$$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T} = \frac{L}{T} + (c_{p1} - c_{p2}) - (\alpha_1 v_1 - \alpha_2 v_2) \frac{L}{v_1 - v_2}$$

(4) 用 1、2 下标分别代表水和汽，由 $v_2 \gg v_1$，$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T} \approx \frac{L}{T} + (c_{p1} - c_{p2}) - \alpha_2 L$，其中 $\alpha_2 = 1/T$，得 $\Delta L \approx (c_{p1} - c_{p2})\Delta T$. 取 $c_{p1} \approx 1\text{cal/g} \cdot ℃$，$c_{p2} \approx \frac{3}{18}R(\text{cal/g} \cdot ℃)$（其中计及了 3 个转动自由度，3 个平动自由度），$\Delta T = 10℃$，计算得 $\Delta L \approx 6.7\text{cal/g}$.

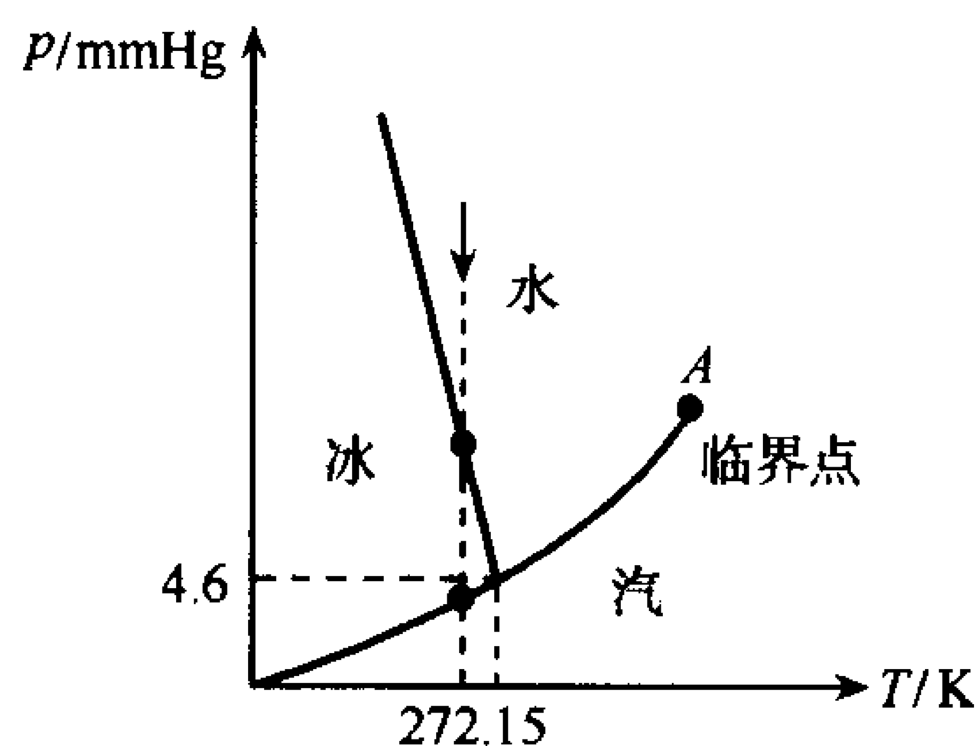


图 4.2

4.17　(1) 推导物质的平衡蒸气压对总压强的依赖关系；

(2)用此结果定性讨论水的三相点与冰点之差别.

解　(1) 设溶剂(物质)中溶质的摩尔浓度 $\chi \ll 1$，则溶液的摩尔化学势为 $\mu_1(p,T) = \mu_1^0(p,T) - \chi RT$，其中 $\mu_1^0(p,T)$ 为纯溶剂的摩尔化学势. 若气相的摩尔化学势为 $\mu_{\text{I}}^0(p,T)$，则溶剂物质的平衡蒸气压 p_0 由 $\mu_1^0(p_0,T_0) = \mu_{\text{I}}^0(p_0,T_0)$ 确定。当外界压强(总压强)为 p 时，气液平衡的条件为 $\mu_1^0(p,T) - \chi RT = \mu_{\text{I}}^0(p,T)$. 因此，利用泰勒展开得

$$\frac{\partial \mu_1^0}{\partial p}(p - p_0) + \frac{\partial \mu_1^0}{\partial T}(T - T_0) - \chi RT$$

$$= \frac{\partial \mu_{\text{I}}^0}{\partial p}(p - p_0) + \frac{\partial \mu_{\text{I}}^0}{\partial p}(T - T_0)$$

将热力学关系

$$\frac{\partial \mu}{\partial p} = v, \frac{\partial \mu}{\partial T} = -S$$

代入得

$$p - p_0 = [(S_{\mathbf{I}} - S_{\mathrm{l}})(T - T_0) - \chi RT]/(v_{\mathbf{I}} - v_{\mathrm{l}})$$

$$p_0 = p - [L(T - T_0)/T - \chi RT]/(v_{\mathbf{I}} - v_{\mathrm{l}})$$

式中，v 为摩尔体积，S 为摩尔熵，L 为潜热，即 $L=T(S_{\mathbf{I}}-S_{\mathrm{l}})$.

(2) 水的三相点是冰、水、汽共处的平衡温度 T_0，冰点为在 $p=1\text{atm}$ 下纯冰与溶有饱和空气的水的平衡温度 T. 利用上面的结果，有

$$T - T_0 = T(v_{\mathbf{I}} - v_{\mathrm{l}})(p - p_0)/L + \chi RT^2/L$$

式中，$v_{\mathbf{I}}$，v_{l} 分别为冰和水的摩尔体积. 由 $v_{\mathbf{I}}>v_{\mathrm{l}}$，$L<0$ 可知，冰点比三相点低. 上式右端第一项来自压力的变化，第二项是因水的不纯产生的. 定量的结果为，第一项 $=-0.0075\text{K}$，第二项 $=-0.0023\text{K}$.

4.18 某些研究者声称测量到了一种叫做尸体防腐(embalmium)的新物质的下列压力-温度相图. 他们的结果如图 4.3 所示，在三相点附近沿着相线有

$$0<\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{升华}}<\left(-\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{熔解}}<\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{汽化}}$$

如果这些结果正确，尸体防腐有一很不寻常的性质和一个违反热力学定律的性质. 这两个性质是什么？

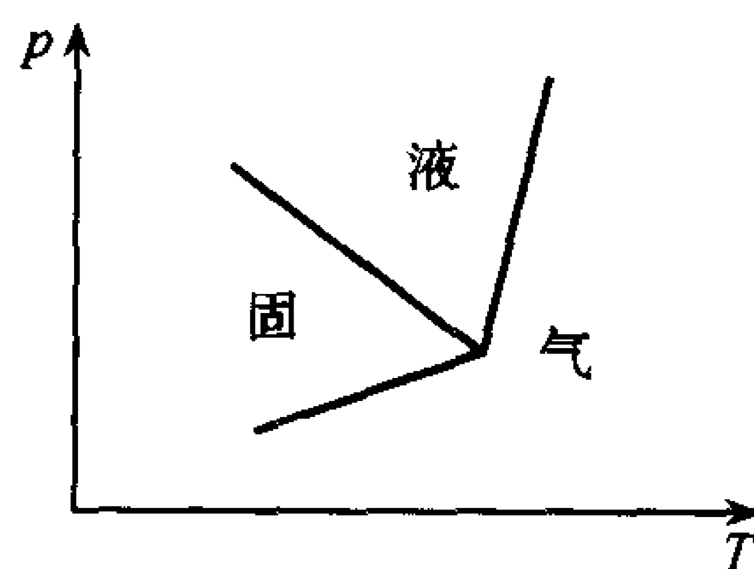


图 4.3

解 因 $(\mathrm{d}p/\mathrm{d}T)_{\text{熔解}}<0$，与水类似，这是一个不平常的性质. 又 $(\mathrm{d}p/\mathrm{d}T)_{\text{汽化}}>(\mathrm{d}p/\mathrm{d}T)_{\text{升华}}$，按克拉珀龙方程，

$$(\mathrm{d}p/\mathrm{d}T)_{\text{汽化}}=\frac{S_{\text{汽}}-S_{\text{液}}}{v_{\text{汽}}-v_{\text{液}}}\approx\frac{S_{\text{汽}}-S_{\text{液}}}{V_{\text{汽}}},\quad(\mathrm{d}p/\mathrm{d}T)_{\text{升华}}\approx\frac{S_{\text{汽}}-S_{\text{固}}}{V_{\text{汽}}}$$

因而有 $S_{\text{固}}>S_{\text{液}}$，即固态的摩尔熵比液态的摩尔熵大，这违背热力学第二定律，因为物质由固态转变到液态吸收热量，根据热力学第二定律这是一个熵增加过程。

4.19 100℃的水的汽化热为 $2.44\times10^6\text{J/kg}$；蒸汽密度为 0.598kg/m^3. 以℃/km 为单位求海平面附近沸点随高度的变化率. 假设空气温度为 300K. 在 0℃及 1atm 时空气密度为 1.29kg/m^3.

解 由玻耳兹曼分布得等温大气压下的压强随高度的分布为

$$p(z)=p(0)\exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$$

式中，$p(0)$ 为 $z=0$ 处海平面上的压强，m 为空气分子的质量，$T=300\text{K}$ 为空气的温度. 克劳修斯-克拉珀龙方程为

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{L}{T_v(V_2-V_1)}=\frac{L}{T_v\left(\dfrac{1}{\rho_2}-\dfrac{1}{\rho_1}\right)}=\frac{\alpha}{T_v}$$

式中，T_v 为蒸汽温度 $\rho_1=1000\text{kg/m}^3$，$\rho_2=0.598\text{kg/m}^3$，$L=2.44\times10^6\text{J/kg}$，$\alpha=\dfrac{L\rho_1\rho_2}{(\rho_1-\rho_2)}=1.46\times10^6\text{J/m}^3$. 沸点随高度的变化率

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}=\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\cdot\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z}=\frac{T_v}{\alpha}\cdot\left(\frac{-mg}{kT}\right)p(z)=-\frac{mg}{\alpha k}\frac{T_v}{T}p(z)$$

在海平面附近，

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} \approx -\frac{mg}{\alpha k}\frac{T_v(0)}{T}p(0) = -\frac{\rho g}{\alpha}T(0)$$

式中，$\rho=1.29\mathrm{kg/m^3}$ 为大气密度，$g=9.8\mathrm{m/s^2}$，$T(0)=373\mathrm{K}$. 因此

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} = -3.2℃/\mathrm{km}$$

4.20 温度为 T 的长圆柱形物质处于重力场中，圆柱分成两部分，上部是液体，下部分是固体. 当温度降低 ΔT 时，发现固-液分界面上升了 l，如果忽略固体的热膨胀并设 $\Delta T \ll T$，求出按下面各量表示的液体密度 ρ_l：固体密度 ρ_s，固-液相变潜热 L，l，重力加速度 g，绝对温度 T 及 ΔT.

解 由克拉珀龙方程

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{L}{T(V_l - V_s)} = \frac{L}{T\left(\dfrac{1}{\rho_l} - \dfrac{1}{\rho_s}\right)}$$

在本题中，$\mathrm{d}T=-\Delta T$，$\mathrm{d}p=-l\rho_s g$，于是

$$\frac{\Delta T}{l\rho_s g} = \frac{T\left(\dfrac{1}{\rho_l} - \dfrac{1}{\rho_s}\right)}{L}$$

故

$$\rho_l = \rho_s \frac{1}{1 + \dfrac{\Delta T}{T}\cdot\dfrac{L}{lg}}$$

4.21 (1) 通过简单的热力学讨论，求熔解温度的对数随压力的变化 $\frac{1}{T_m}\frac{\mathrm{d}T_m}{\mathrm{d}p}$ 和固液两相的密度、相变潜热的关系；

(2) 通过简单的流体静力学考虑，把地球内部的压力梯度及地球密度和重力加速度联系起来（只讨论地球表面附近的区域）；

(3)联立上述结果，求地球表面附近硅酸盐的熔点随地层深度的变化，其中熔点为 $T_m=1300℃$，密度为 $\rho_{液}/\rho_{固}\cong 0.9$，潜热为 100cal/g，结果用℃/km 表示.

解 (1) 相变中 $\mu_l=\mu_s$，脚标 l、s 分别表示液、固相. 由热力学定律，有

$$\mathrm{d}\mu = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$$

所以，

$$(S_l - S_s)\mathrm{d}T_m = (V_l - V_s)\mathrm{d}p$$

$$\frac{1}{T_m}\cdot\frac{\mathrm{d}T_m}{\mathrm{d}p} = \frac{V_l - V_s}{T_m(S_l - S_s)} = \frac{V_l - V_s}{L}$$

以 $V=1/\rho$ 代入上式，有

$$\frac{\mathrm{d}T_m}{T_m\mathrm{d}p} = \frac{1}{L\rho_l}\left(1 - \frac{\rho_l}{\rho_s}\right)$$

(2) 用 z 表示深度，有

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z} = \rho g$$

(3) 由

$$\frac{dT_m}{T_m dz}\cdot\frac{1}{\rho g}=\frac{1}{L\rho_l}\left(1-\frac{\rho_l}{\rho_s}\right)$$

得

$$\frac{dT_m}{dz}=T_m\rho g\frac{1}{L\rho_l}\left(1-\frac{\rho_l}{\rho_s}\right)\approx\frac{T_m g}{L}\left(1-\frac{\rho_l}{\rho_s}\right)=37\times10^{-6}℃/cm=3.7℃/km$$

4.22　固体氨的蒸气压有下列关系

$$\ln p=23.03-3754/T$$

液体氨的蒸气压为

$$\ln p=19.49-3063/T$$

式中，p 以 mmHg 为单位，T 为绝对温度.

(1) 求三相点温度；

(2) 求三相点的汽化热，用 cal/mol 作单位(可以把蒸气近似看成理想气体，并忽略液体和固体的体积)；

(3)三相点的升华热为 7508cal/mol，求三相点的熔解热.

解　(1)三相点温度 T_0 满足 $23.03-3754/T=19.49-3063/T$，得 $T=195$K.

(2) 由液体氨的蒸气压方程 $\ln p=C-3063/T$，得

$$\frac{dp}{dT}=\frac{3063p}{T^2}$$

而克拉珀龙方程

$$\frac{dp}{dT}=\frac{L}{TV}$$

所以，汽化热

$$L=3063\frac{pV}{T}=3063R=2.547\times10^4\text{J/mol}=6083\text{cal/mol}$$

式中，$R=8.3145\text{J}\cdot\text{mol}^{-1},\text{K}^{-1}$，$1\text{cal}=4.1868\text{J}$.

(3) 设 S_g,S_l,S_s分别代表三相点处气、液、固体的熵，则汽化热为 $T_0(S_g-S_l)$，升华热为 $T_0(S_g-S_s)$，溶解热为

$$T(S_l-S_s)=T(S_g-S_s)-T(S_g-S_l)=7508-6083=1425(\text{cal/mol})$$

4.23　液氦 He^4 通常沸点为 4.2K，但在 1mmHg 的压力下沸点变成 1.2K. 估计在此温度范围内，液氦的平均汽化潜热.

解　按克拉珀龙方程

$$\frac{dp}{dT}=\frac{L}{T(V_g-V_l)}\approx\frac{L}{TV_g}$$

设 L 为常数，将 $V_g=\dfrac{NkT}{p}$代入，得

$$\frac{dp}{p}=\frac{L}{NkT^2}dT$$

上式积分得

$$\ln\frac{p}{p_0}=\frac{L}{Nk}\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)$$

由此解得

$$L = Nk\ln\frac{p}{p_0}\Big/\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)$$

式中 N 为阿伏伽德罗常数，用 $p_0=760\text{mmHg}$，$p=1\text{mmHg}$，$T_0=4.2\text{K}$，$T=1.2\text{K}$ 代入，得平均汽化热

$$L = 93\text{J/mol}$$

4.24　求某一单元复相系在两相平衡时的二阶导数$\frac{\mathrm{d}^2p}{\mathrm{d}T^2}$的表达式。如果其中一相是气相，公式如何化简？

解　设两相为 α 相和 β 相，两相平衡时的$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$由克拉珀龙方程给出

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{S^\beta-S^\alpha}{V^\beta-V^\alpha}=\frac{\Delta S}{\Delta V}$$

式中 ΔS 和 ΔV 分别表示在两相平衡时的比熵差和比容差. 由此求二阶导数

$$\frac{\mathrm{d}^2p}{\mathrm{d}T^2}=\frac{1}{\Delta V}\left[\Delta\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p+\Delta\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right]-\frac{\Delta S}{(\Delta V)^2}\left[\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p+\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right]$$

$$=\frac{\Delta c_p}{T\Delta V}-2\frac{\Delta S}{(\Delta V)^2}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p-\frac{(\Delta S)^2}{(\Delta V)^3}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

其中已利用了$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\frac{1}{T}c_p$，$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$及$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta S}{\Delta V}$. 引入两相平衡时的相变潜热 $L^{\beta\alpha}=T\Delta S=T(S^\beta-S^\alpha)$，则上式可表示为

$$\frac{\mathrm{d}^2p}{\mathrm{d}T^2}=\frac{\Delta c_p}{T\Delta V}-\frac{2L^{\beta\alpha}}{T(\Delta V)^2}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p-\frac{(L^{\beta\alpha})^2}{T^2(\Delta V)^3}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

如果 β 相为气相，α 相为凝聚相，则

$$V^\beta\gg V^\alpha,\left(\frac{\partial V^\beta}{\partial T}\right)_p\gg\left(\frac{\partial V^\alpha}{\partial T}\right)_p\text{及}\left|\left(\frac{\partial V^\beta}{\partial p}\right)_T\right|\gg\left|\left(\frac{\partial V^\alpha}{\partial p}\right)_T\right|$$

故可忽略凝聚相的相关量，并且假设气体可视为理想气体，其状态方程为

$$pV=RT$$

则有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{R}{p},\quad\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-\frac{RT}{p^2}$$

代入 $\mathrm{d}^2p/\mathrm{d}T^2$ 的表达式，得

$$\frac{\mathrm{d}^2p}{\mathrm{d}T^2}=\frac{c_p^\beta-c_p^\alpha}{TV}-\frac{2L^{\beta\alpha}}{T^2V}+\frac{(L^{\beta\alpha})^2}{RT^3V}$$

4.25　设有 1mol 某种液体处在气液两相平衡共存状态，其温度和压强分别为 T_1 和 p_1，现令其经历如下循环：

A. 1mol 液体在 T_1、p_1 下完全蒸发；

B. 使蒸气作等温膨胀，压强由 p_1 下降到 p_2；

C. 蒸气等压冷却到饱和状态 T_2，p_2；

D. 使蒸气在 T_2、p_2 下完全凝结成液体；

E. 液体由 T_2、p_2 经加热回复到初始状态 T_1，p_1.

计算循环每一步的焓变 Δh_i 和熵变 ΔS_i，由整个循环过程的焓变和熵变为零，即 $\sum_i \Delta h_i=0$，$\sum_i \Delta S_i=0$，求：

（1）克拉珀龙方程

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{L^{\beta\alpha}}{T(V^{\beta}-V^{\alpha})}$$

（2）潜热方程

$$L=L_0+(c_p^0-c_p'^0)+\int_0^T(c_p-c_p'-c_p^0+c_p'^0)\mathrm{d}T$$

（3）蒸气压方程

$$\ln p=-\frac{L_0}{RT}+\frac{c_p^0-c_p'^0}{R}\ln T+\int_0^T\frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T(c_p-c_p'-c_p^0+c_p'^0)\mathrm{d}T+a$$

式中 L 为潜热，c_p是摩尔定压比热容，a 为积分常数。上标不带撇的量表示气相 β 的量，带撇的量表示液相 α 的量.

解　设气相为 β 相，液相为 α 相，1mol 液体的汽化热为 $L^{\beta\alpha}$，现计算循环中每一步的焓变.

$$\mathrm{A}:\Delta h_1=L_{T_1}^{\beta\alpha}$$

$$\mathrm{B}:\Delta h_2=\left(\frac{\partial h^{\beta}}{\partial p}\right)_T(p_2-p_1)=\left[V^{\beta}-T_1\left(\frac{\partial V^{\beta}}{\partial T}\right)_p\right](p_2-p_1)$$

$$\mathrm{C}:\Delta h_3=\left(\frac{\partial h^{\beta}}{\partial T}\right)_p(T_2-T_1)=c_p^{\beta}(T_2-T_1)$$

$$\mathrm{D}:\Delta h_4=L_{T_2}^{\alpha\beta}=-L_{T_2}^{\beta\alpha}$$

$$\mathrm{E}:\Delta h_5=\left(\frac{\partial h^{\alpha}}{\partial p}\right)_T(p_1-p_2)+\left(\frac{\partial h^{\alpha}}{\partial T}\right)_p(T_1-T_2)$$

$$=\left[V^{\alpha}-T\left(\frac{\partial V^{\alpha}}{\partial T}\right)_p\right](p_1-p_2)+c_p^{\alpha}(T_1-T_2)$$

令 $T_1-T_2=\mathrm{d}T$，$p_1-p_2=\mathrm{d}p$，$L_{T_1}^{\beta\alpha}-L_{T_2}^{\beta\alpha}=\mathrm{d}L^{\beta\alpha}$，及 $\sum_i \Delta h_i=0$，得

$$\mathrm{d}L^{\beta\alpha}+T\left[\left(\frac{\partial V^{\beta}}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial V^{\alpha}}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p-(V^{\beta}-V^{\alpha})\mathrm{d}p-(c_p^{\beta}-c_p^{\alpha})\mathrm{d}T=0$$

或

$$\frac{\mathrm{d}L^{\beta\alpha}}{\mathrm{d}T}=c_p^{\beta}-c_p^{\alpha}+\left\{(V^{\beta}-V^{\alpha})-T\left[\left(\frac{\partial V^{\beta}}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial V^{\alpha}}{\partial T}\right)_p\right]\right\}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\tag{1}$$

循环中每一步的熵变：

$$\mathrm{A}:\Delta S_1=L_{T_1}^{\beta\alpha}/T_1$$

$$\mathrm{B}:\Delta S_2=\left(\frac{\partial S^{\beta}}{\partial p}\right)_T(p_2-p_1)=-\left(\frac{\partial V^{\beta}}{\partial T}\right)_p(p_2-p_1)$$

$$\mathrm{C}:\Delta S_3=\left(\frac{\partial S^{\beta}}{\partial T}\right)_p(T_2-T_1)=\frac{c_p^{\beta}}{T}(T_2-T_1)$$

$$\mathrm{D}:\Delta S_4=L_{T_2}^{\alpha\beta}/T_2=-L_{T_2}^{\beta\alpha}/T_2$$

E：$\Delta S_5 = \left(\frac{\partial S^\alpha}{\partial T}\right)_p (T_1 - T_2) + \left(\frac{\partial S^\alpha}{\partial p}\right)_T (p_1 - p_2) = \frac{C_p^\alpha}{T}(T_1 - T_2) - \left(\frac{\partial V^\alpha}{\partial T}\right)_p (p_1 - p_2)$

同样令 $T_1 - T_2 = \mathrm{d}T$，$p_1 - p_2 = \mathrm{d}p$ 及 $\frac{L_{T_1}^{\beta\alpha}}{T_1} - \frac{L_{T_2}^{\beta\alpha}}{T_2} = \mathrm{d}\left(\frac{L^{\beta\alpha}}{T}\right)$，则由 $\sum_i \mathrm{d}S_i = 0$，得

$$\mathrm{d}\left(\frac{L^{\beta\alpha}}{T}\right) + \left[\left(\frac{\partial V^\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V^\alpha}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p - (c_p^\beta - c_p^\alpha)\frac{\mathrm{d}T}{T} = 0$$

将

$$\mathrm{d}\left(\frac{L^{\beta\alpha}}{T}\right) = \frac{\mathrm{d}L^{\beta\alpha}}{T} - \frac{L^{\beta\alpha}}{T^2}\mathrm{d}T$$

代入上式，整理得

$$\frac{\mathrm{d}L^{\beta\alpha}}{\mathrm{d}T} = \frac{L^{\beta\alpha}}{T} + c_p^\beta - C_p^\alpha - T\left[\left(\frac{\partial V^\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V^\alpha}{\partial T}\right)_p\right]\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} \tag{2}$$

比较式(1)、(2)，得

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{L^{\beta\alpha}}{T(V^\beta - V^\alpha)} = \frac{S^\beta - S^\alpha}{V^\beta - V^\alpha} \tag{3}$$

即为克拉珀龙方程. 将式(3)代入式(2)得潜热方程

$$\frac{\mathrm{d}L^{\beta\alpha}}{\mathrm{d}T} = \frac{L^{\beta\alpha}}{T} + c_p^\beta - c_p^\alpha - \left[\left(\frac{\partial V^\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V^\alpha}{\partial T}\right)_p\right]\frac{L^{\beta\alpha}}{V^\beta - V^\alpha} \tag{4}$$

对于气液两相转变 $V^\beta \gg V^\alpha$，$\left(\frac{\partial V^\beta}{\partial T}\right)_p \gg \left(\frac{\partial V^\alpha}{\partial T}\right)_p$，略去 V^α 及 $\left(\frac{\partial V^\alpha}{\partial T}\right)_p$，且把蒸气视为理想气体，$pV = RT$，则

$$\left(\frac{\partial V^\beta}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} = \frac{V}{T}$$

代入式(4)得

$$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T} = c_p^\beta - c_p^\alpha = c_\mathrm{p} - c_p' \tag{5}$$

式(5)积分得

$$L = L_0 + \int_0^T (c_\mathrm{p} - c_p')\mathrm{d}T = L_0 + (c_p^0 - c_p'^0)T + \int_0^T (c_\mathrm{p} - c_p^0 - c_p' + c_p'^0)\mathrm{d}T \tag{6}$$

式中，L_0 为积分常数，$c_p^0 = \lim\limits_{T\to 0} c_\mathrm{p}$，$c_p'^0 = \lim\limits_{T\to 0} c_p'$，又由式(3)，克拉珀龙方程可写成

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{L}{TV^\beta} = \frac{L}{RT^2}p \tag{7}$$

将式(6)代入式(7)，得

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = \frac{L_0}{RT^2}\mathrm{d}T + \frac{1}{R}(c_p^0 - c_p'^0)\frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T (c_\mathrm{p} - c_p^0 - c_p' + c_p'^0)\mathrm{d}T$$

完成积分得蒸气压方程

$$\ln p = -\frac{L_0}{RT} + \frac{c_p^0 - c_p'^0}{R}\ln T + \int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T (c_\mathrm{p} - c_p^0 - c_p' + c_p'^0)\mathrm{d}T + a \tag{8}$$

式中 a 为积分常数.

4.26 假设一物质的气相可视为理想气体，气相的比容比液相的比容大得多，因而可以忽略液相的比容，试证明蒸气的“两相平衡膨胀系数”为

$$\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}=\frac{1}{T}\left(1-\frac{L}{RT}\right)$$

解　在气液两相共存的相平衡曲线上的 p 与 T 之间的关系由克拉珀龙方程给出：

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{L}{T(V_{汽}-V_{液})}\approx\frac{L}{TV_{汽}}$$

气相可视为理想气体，其状态方程为 $pV=RT$，对它求微分得

$$\frac{\mathrm{d}V}{V}+\frac{\mathrm{d}p}{p}=\frac{\mathrm{d}T}{T}$$

整理得

$$\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}=\frac{1}{T}-\frac{1}{p}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$$

将克拉珀龙方程代入，得“两相平衡膨胀系数”

$$\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}=\frac{1}{T}-\frac{L}{TpV}=\frac{1}{T}\left(1-\frac{L}{RT}\right)$$

4.27　一容器装有 10K(在临界点以上)氦气，容器是绝热的，且允许气体缓慢地通过一根毛细管泄漏，直到容器内的压强为 1atm，温度为 4.2K(氦的正常沸点)为止.如果气体是理想气体，若在过程结束时容器内的氦完全液化，求容器的初始压强.

已知 He 在 4.2K 时的潜热 $L=20\mathrm{cal/mol}$，氦气的摩尔比热容 $c_v=3\mathrm{cal/mol\cdot K}$.

解　把末态在容器内的液氦作为我们考察的系统。把氦气从 10K 冷却到 4.2K 并液化成液氦的过程看作为可逆绝热过程，则系统的熵变 $\Delta S=0$.氦气在缓慢泄漏过程中的熵变

$$\mathrm{d}S=n(c_v+R)\frac{\mathrm{d}T}{T}-nR\frac{\mathrm{d}p}{p}$$

给出，完成积分得氦气从 10K 到 4.2K 的熵变

$$\Delta S_g=n(c_v+R)\ln\frac{T_f}{T_i}-nR\ln\frac{p_f}{p_i}$$

由氦气在 4.2K 时液化所引起的熵变

$$\Delta S_1=-n\frac{L}{T_f}$$

系统的总熵变

$$\Delta S=\Delta S_g+\Delta S_1=n(c_v+R)\ln\frac{T_f}{T_i}-nR\ln\frac{p_f}{p_i}-n\frac{L}{T_f}$$

由题意 $\Delta S=0$，由此可得

$$p_i=p_f\left(\frac{T_i}{T_f}\right)^{\frac{c_v+R}{R}}\exp\left(\frac{L}{RT_f}\right)=98\mathrm{atm}$$

4.28　已知冰在 0℃及 1atm 时的熔解热为 $3.338\times10^5\mathrm{J/kg}$，水在 100℃及 1atm 时的汽化热为 $2.257\times10^6\mathrm{J/kg}$，此时水和水蒸气的比容分别为 $1.043\times10^{-3}\mathrm{m^3/kg}$ 和 $1.673\mathrm{m^3/kg}$，水在 0℃到 100℃之间的平均比热容为 $4.184\times10^3\mathrm{J/kg\cdot K}$.今在 1atm 下将 1mol 0℃的冰变为 100℃的蒸汽，试计算其内能及焓的变化 ΔU 和 ΔH.

解　1mol 0℃的冰在 1atm 下变成 100℃的蒸汽需吸收热量

$$Q = \mu(L_{熔} + c_p\Delta T + L_{汽})$$
$$= 0.018 \times (3.338 \times 10^5 + 4.184 \times 10^3 \times 10^2 + 2.257 \times 10^6)$$
$$= 5.417 \times 10^4(\mathrm{J})$$

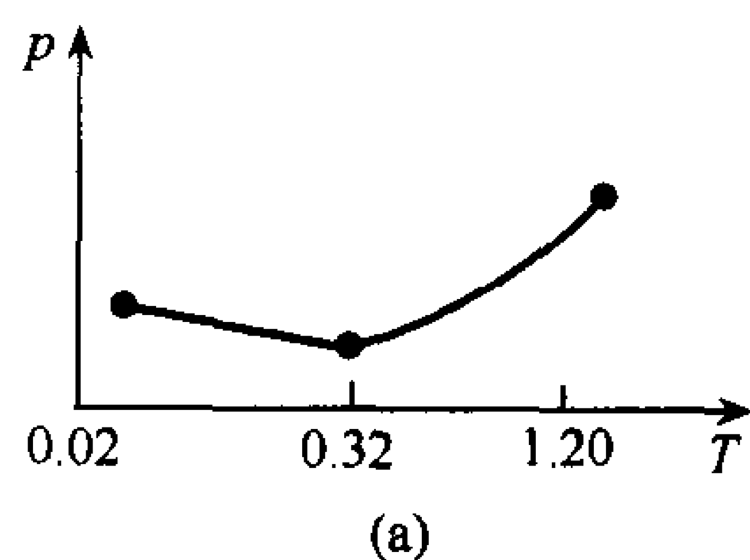
由于在等压过程中系统的焓变等于系统吸收的热量，故

$$\Delta H = Q = 5.417 \times 10^4(\mathrm{J})$$

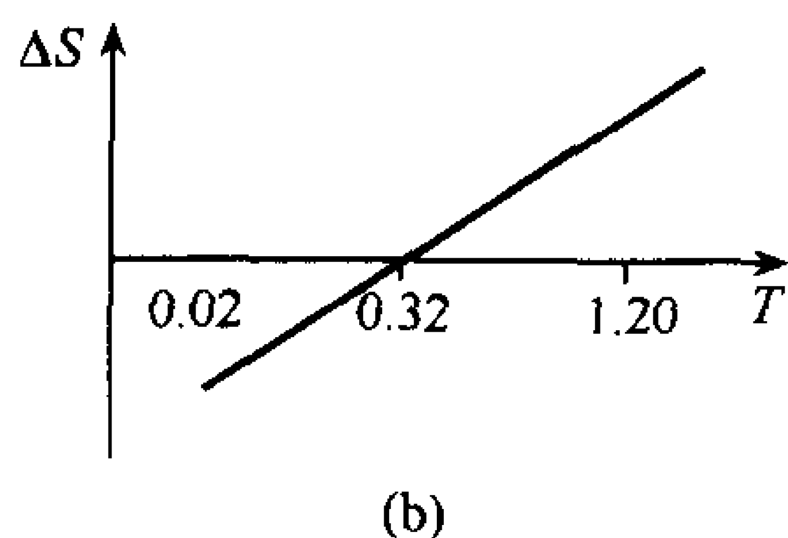
在等压过程中系统内能的改变

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = \Delta H - p\mu(V_{汽} - V_{水})$$
$$= 5.417 \times 10^4 - 1.013 \times 10^5 \times 0.018 \times (1.673 - 1.043 \times 10^{-3})$$
$$= 5.112 \times 10^4(\mathrm{J})$$

4.29 当^{3}H e熔化时体积增加，图 4.4(a)为 0.02K 到 1.2K 的^{3}He 熔解曲线. 作图表示在此温度范围内伴随着熔解而产生的熵变.



(a)



(b)

图 4.4

解 由克拉珀龙方程有

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

$$\Delta S = \Delta V \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$$

^{3}He 熔化时体积增加，即 $\Delta V>0$，当 $0.02\mathrm{K}<T<0.32\mathrm{K}$ 时，由于$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}<0$，因此 $\Delta S<0$. 当 $0.32\mathrm{K}<T<1.2\mathrm{K}$ 时，由于$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}>0$，因此 $\Delta S>0$. 当 $T=0.32\mathrm{K}$ 时，$\Delta S=0$. 结果如图 4.4(b)所示.

4.30 质量为 2.0kg. 温度为-13℃，体积为 0.19m^3 的氟里昂(分子量为 121)，在保持温度不变的条件下被压缩到体积为 0.10m^3. 试问在此过程中有多少千克氟里昂被液化？已知在-13℃时，液态氟里昂的密度 $\rho_f=1.44\times10^3\mathrm{kg/m^3}$，其饱和蒸气压 $p_s=2.08\times10^5\mathrm{Pa}$，氟里昂的饱和蒸气可近似看作为理想气体.

解 氟里昂的质量 $M=2.0\mathrm{kg}$，压缩前体积 $V_0=0.19\mathrm{m^3}$，温度 $T_0=260\mathrm{K}$，按理想气体状态方程得气体压强

$$p_0 = \frac{M}{\mu}\frac{RT_0}{V_0} = 1.88 \times 10^5(\mathrm{Pa}) < p_s$$

所以初态氟里昂为未饱和气体，全部处于气态。

若氟里昂的体积等温地压缩到 $V=0.10\mathrm{m^3}$，则氟里昂气体达到饱和蒸气压，并有部分变成液态. 设其液态部分的质量为 M_1，体积为 V_1，气态部分的质量为 M_2，体积为 V_2，其压强即为饱和蒸气压 p_s，气态部分服从理想气体状态方程，

$$p_sV_2 = \frac{M_2}{\mu}RT_0$$

其中 μ 为氟里昂的摩尔质量，由题意知有如下关系：

$$V_1 + V_2 = V, M_1 + M_2 = M, M_1 = \rho_f V_1$$

由此得

$$M_1 = \rho_f(V - V_2) = \rho_f\left(V - \frac{M - M_1}{\mu}\frac{RT_0}{p_s}\right)$$

最后得

$$M_1 = \frac{p_s V - M\dfrac{RT_0}{\mu}}{\dfrac{p_s}{\rho_f} - \dfrac{RT_0}{\mu}} = M\frac{\dfrac{\mu p_s V}{MRT_0} - 1}{\dfrac{\mu p_s}{\rho_f RT_0} - 1} = 0.84\text{kg}$$

即等温压缩后有 0.84kg 氟里昂液化，其余 1.16kg 为饱和蒸气.

4.31 两个体积均为 1L 的容器 A 和 B 充有温度 $t=20$℃的干空气，它们由一个装有活门 r 的细管相连，如图 4.5 所示. 细管的体积可以忽略不计，现进行如下操作：

(1) 关闭 r，将 50mg 的水引入 A，并将 B 的温度降到 $t'=5$℃；

(2) B 保持在 t' 不变，缓慢地打开活门 r，等两边气体达到平衡后再关闭 r；

(3) 再令 B 恢复到原来温度 t.

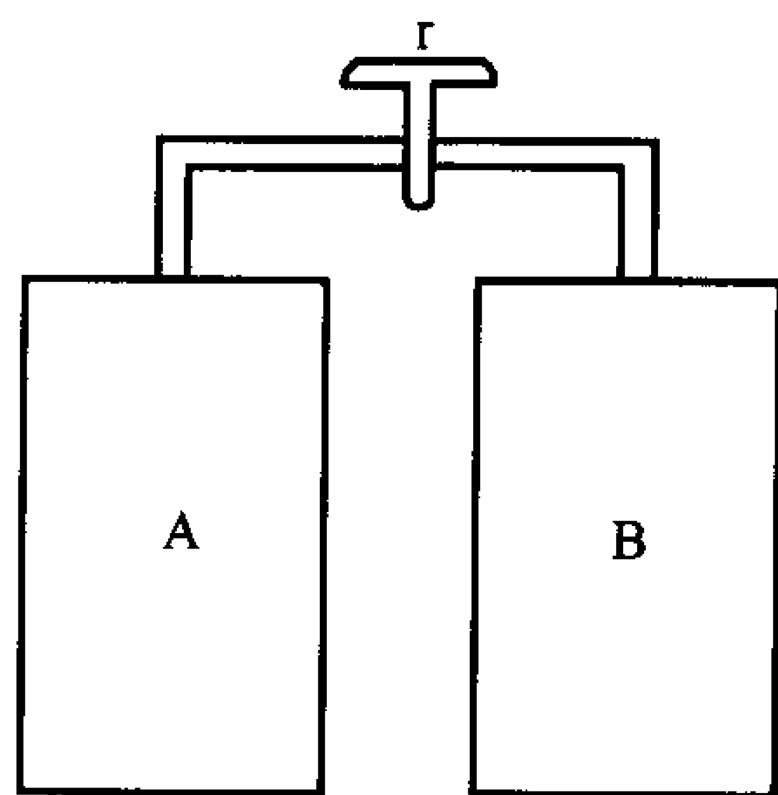


图 4.5

在整个操作过程中，A 的温度 t 保持不变，计算在实验终了时 A 和 B 容器中蒸气压和液态水的质量各为多少？

设水在 20℃时的饱和蒸气压 $p_V=2.3\times10^3$Pa，在 5℃时饱和蒸气压 $p_V'=8.7\times10^2$Pa. 在这样低的压强下，水蒸气可看作为理想气体. 已知在标准状态下水蒸气的密度 $\rho_0=0.804\text{kg/m}^3$.

解 在本题中，我们只需考虑容器 A、B 内的蒸气压及其平衡问题.

(1) A 的温度 $t=20$℃，引入 50mg 水后，如果 A 中的水蒸气为饱和蒸汽，它的饱和蒸汽压为 p_V，设水蒸气的密度为 ρ_V，则水蒸气的质量

$$m_1 = V\rho_V \tag{1}$$

按题意，水蒸气可看作理想气体，其状态方程为

$$p = \frac{\rho RT}{\mu} \tag{2}$$

所以，与标准状态相比，可得

$$\rho_V = \rho_0\frac{p_V}{p_0}\frac{T_0}{T} \tag{3}$$

将式(3)代入式(1)，得

$$m_1 = V\rho_0\frac{p_V}{p_0}\frac{T_0}{T} = 17.2\text{mg}$$

由于 $m_1<50$mg，A 中尚有 32.8mg 水，所以 A 中的水蒸气为饱和蒸汽.

(2) 打开活门 r 后，由于 B 的空气温度 $t'=5$℃，小于 A 的温度 t，B 中水的饱和蒸汽压 p_V' 小于 A 中水的饱和蒸汽压 p_V，因此，A 中的水蒸气流入 B 中，为了保持 A 中的水和水蒸气的相平衡，A 中的水不断蒸发，不断地流入 B，并在 B 中凝结成水，直到 A 中的水全部蒸发，A 和 B 容器中的蒸汽压均为 p_V' 为止. 关闭活门 r 后，A 中为未饱和的水蒸气，

B 中为液态水和饱和水蒸气共存. A 和 B 两容器中水的蒸汽压和水蒸气的质量分别为

A：$p'_{VA}=p'_V=8.7\times10^2\text{Pa}$

$$m'_A=V\rho'_A=V\rho_0\frac{p'_V T_0}{p_0 T}=6.4\text{mg}$$

B：$p'_{VB}=p'_V=8.7\times10^2\text{Pa}$

$$m'_B=V\rho'_B=V\rho_0\cdot\frac{p'_V}{p_0}\cdot\frac{T_0}{T'}=6.8\text{mg}$$

B 中液态水的质量 $m'_{B水}=m_0-m'_A-m'_B=36.8\text{mg}$

(3) 当 B 的温度升高到 $t=20℃$时，B 中的水蒸发，直到蒸汽压达到 $t=20℃$的饱和蒸汽压 p_V. 此时 B 中为水和饱和蒸汽共存，其蒸汽压、水蒸气的质量和液态水的质量分别为

$$p_{VB}=p_V=2.3\times10^3\text{Pa}$$

$$m_B=m_1=17.2\text{mg}$$

$$m_{B水}=m_0-m_B-m'_A=26.4\text{mg}$$

A 中无液态水，未饱和水蒸气的压强和质量与(b)时相同。

$$p'_{VA}=p'_V=8.7\times10^2\text{Pa}$$

$$m'_A=6.4\text{mg}$$

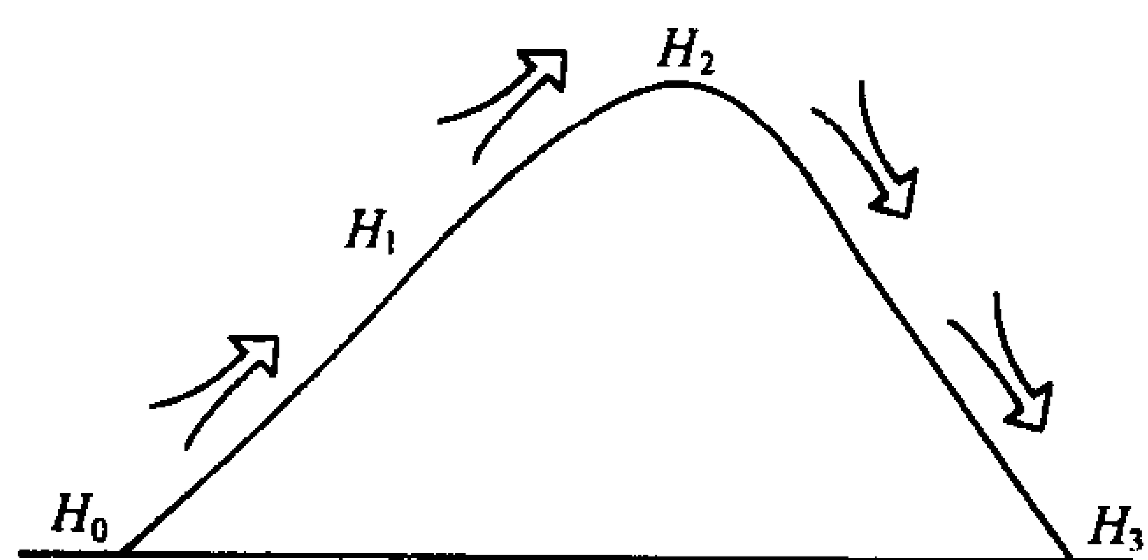


图 4.6

4.32　焚风的形成. 潮湿空气绝热地持续流过山坡，然后翻越山峰沿坡而下. 气象站 H_0 和 H_3 测得大气压强均为 10^5Pa. 在 H_0 处，空气温度是 20℃；空气上升至 H_1 处，测得压强为 8.45×10^4Pa，开始有云形成。空气继续上升，经过 1500s 后到达山脊 H_2 处，空气压强为 7.3×10^4Pa，在此上升过程中水蒸气凝结成雨滴落下. 设每平方米上空潮湿空气质量为 2000kg，每千克潮湿空气凝结出 2.45g 的雨水. 空气上升的情况见图 4.6.

(1) 试求云层底部高度 H_1 处的空气温度 T_1；

(2) 假设空气密度随高度线性地减少，那么云层底部的高度 H_1 是多少？

(3) 山脊 H_2 处的空气温度 T_2 是多少？

(4) 若在 H_1 与 H_2 之间的降水是均匀的，那么由于空气中水蒸气的凝结，在 3h 内形成的降水量是多少？

(5) 试问在 H_3 处的空气温度 T_3 是多少？并与 H_0 处的空气相比较.

空气看作理想气体，水蒸气对空气比热容和密度的影响均可忽略. 云层底部高度精确到 10m，温度的计算精确到 1K，降雨量精确到 1mm. 空气比热容 $c_p=1.005\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，水的汽化热 $l=2500\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$，$\gamma=c_p/c_v=1.4$，$g=9.80\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$. 在 H_0 处空气密度 $\rho_0=1.189\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

解　(1) 云层底部 H_1 处空气温度 T_1. 可以认为空气由 H_0 绝热上升至 H_1，由绝热过程方程可求得

$$T_1 = T_0\left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 279\text{K}$$

（2）由理想气体状态方程 $p=\dfrac{\rho RT}{\mu}$ 可得 H_1 处空气的密度

$$\rho_1 = \rho_0 \frac{p_1}{p_0}\frac{T_0}{T_1} = 1.054\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

由题意知 $\rho(z)$ 随高度 z 线性减少，所以

$$\rho(z) = \rho_0 - \frac{\rho_0 - \rho_1}{H_1}z$$

由流体静力学得

$$\mathrm{d}p = -\rho g \mathrm{d}z$$

积分得

$$p_1 - p_0 = -\int_0^{H_1}\rho(z)g\mathrm{d}z = -\frac{\rho_0 + \rho_1}{2}gH_1 = -\bar{\rho}gH_1$$

式中，$\bar{\rho}=\dfrac{1}{2}(\rho_0+\rho_1)=1.12\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，由此可得云层底部高度

$$H_1 = \frac{p_0 - p_1}{\bar{\rho}g} = 1410\text{m}$$

（3）山脊 H_2 处空气的温度决定于两个因素：一是空气绝热膨胀上升而降温；二是由于水蒸气冷凝放出热量，空气吸收热量而升温 ΔT. 故有

$$T_2 = T_2' + \Delta T$$

其中

$$T_2' = T_1\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 265\text{K}$$

每千克空气凝结出 2.45g 雨水，放出热量 $\Delta Q=ml$，并被空气吸收，温升 ΔT，有 $ml\approx c_p\Delta T$，由此得

$$\Delta T = \frac{ml}{c_p} = \frac{2.45\times10^{-3}\times2500}{1.005} = 6(\text{K})$$

所以 H_2 处空气的温度

$$T_2 = T_2' + \Delta T = 271\text{K}$$

（4）每平方米上空空气由 H_1 至 H_2 凝结的水量为 $2000\times2.45\times10^{-3}=4.9(\text{kg}\cdot\text{m}^{-2})$，历时 1500s，所以每秒降水量为 $4.9/1500=3.27\times10^{-3}(\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$，在 3 小时内形成的降水量

$$Q = 3.27\times10^{-3}\times3\times3600 = 35.3(\text{kg}\cdot\text{m}^{-2})$$

$Q=1\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 的降水量相当于 1mm 的降水量，所以 3 小时内降水量为 35.3mm.

（5）空气从 H_2 下降到 H_3 为绝热压缩过程，温度上升到 T_3，

$$T_3 = T_2\left(\frac{p_2}{p_3}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 300\text{K} = 27^\circ\text{C}$$

即 H_3 处气温比 H_0 处升高 7℃，空气变得既热又干燥，形成下山坡的干热风——焚风.

二、三相点、临界点及二级相变

4.33 定义相变中的临界点和三相点. 在大气压 $p=760\text{mmHg}$ 下，氦的沸点是 4.2K. 当压力降到 $p'=1\text{mmHg}$ 时，沸点温度是多少？

解 临界点是汽化线终点，它满足方程

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=0,\qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T=0$$

三相点即固、液、气三相共存的点.

对于氦的气、液两相相变曲线的斜率由克拉珀龙方程给出：

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{L}{TV}=\frac{Lp}{RT^2}$$

上式积分得

$$\ln\frac{p_2}{p_1}=\frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

或

$$T_2=\left(\frac{1}{T_1}-\frac{R}{L}\ln\frac{p_2}{p_1}\right)^{-1}$$

取 $T_1=4.2\text{K}$，$p_1=760\text{mmHg}$，$p_2=1\text{mmHg}$，$L=93\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，$R=8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$代入，可得液氦在压强为 1mmHg 时的沸点

$$T_2=1.20\text{K}$$

4.34 (1) 写出真实气体的范德瓦耳斯方程；

(2) 作出此方程的物理解释；

(3) 将常数用临界点的数据 T_c，V_c和 p_c表示出来.

解 (1) 真实气体的范德瓦耳斯方程为

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=nRT$$

(2) 在理想气体物态方程的基础上，考虑到真实气体分子的固有体积而引进常数 b；考虑到气体分子间的相互吸引力而引进压强修正项$\frac{a}{V^2}$.

(3) 将范德瓦耳斯方程改写为

$$p=\frac{nRT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$$

得

$$\frac{\partial p}{\partial V}=-\frac{nRT}{(V-b)^2}+\frac{2a}{V^3}$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}=\frac{2nRT}{(V-b)^3}-\frac{6a}{V^4}$$

临界点有

$$\frac{\partial p}{\partial V}=0;\qquad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2}=0$$

由此可解得临界点的数值为

$$V_c = 3b,\quad p_c = \frac{a}{27b^2},\quad nRT_c = \frac{8a}{27b}$$

所以有

$$a = 3p_cV_c^2,\quad b = \frac{V_c}{3}$$

4.35　范德瓦耳斯气体的性质：一摩尔非理想气体的范德瓦耳斯物态方程为 $\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$.

(1)在 p-V 平面上，粗略画出几条范德瓦耳斯气体的等温线(V 沿水平轴，p 沿竖直轴)，确定出临界点；

(2) 计算临界点处的无量纲比值 pV/RT；

(3) p-V 平面低于临界点的部分，气液能共存. 在这个区域中，范德瓦耳斯方程给定的等温曲线是非物理的，因此必须修正. 物理上正确的等温线是等压线，即压力与体积无关 $p_0(T)$. 麦克斯韦提出，选择 $p_0(T)$使这修正的等温线以下的面积与原始等温线(范德瓦耳斯等温线)以下的面积相等. 画出修正的等温线并解释麦克斯韦建议的思想；

(4)证明：范德瓦耳斯气体的定容比热仅为温度的函数[注：问题(4)与(1)～(3)无关].

解　(1) 如图 4.7 所示，临界点由 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_c}=0$ 和 $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_c}=0$，确定，由此得

$$T_c = \frac{2a}{V_c^3}\frac{(V_c-b)^2}{R}$$

$$T_c = \frac{3a}{V_c^4}\frac{(V_c-b)^3}{R}$$

和物态方程

$$p_c = \frac{RT_c}{V_c-b} - \frac{a}{V_c^2}$$

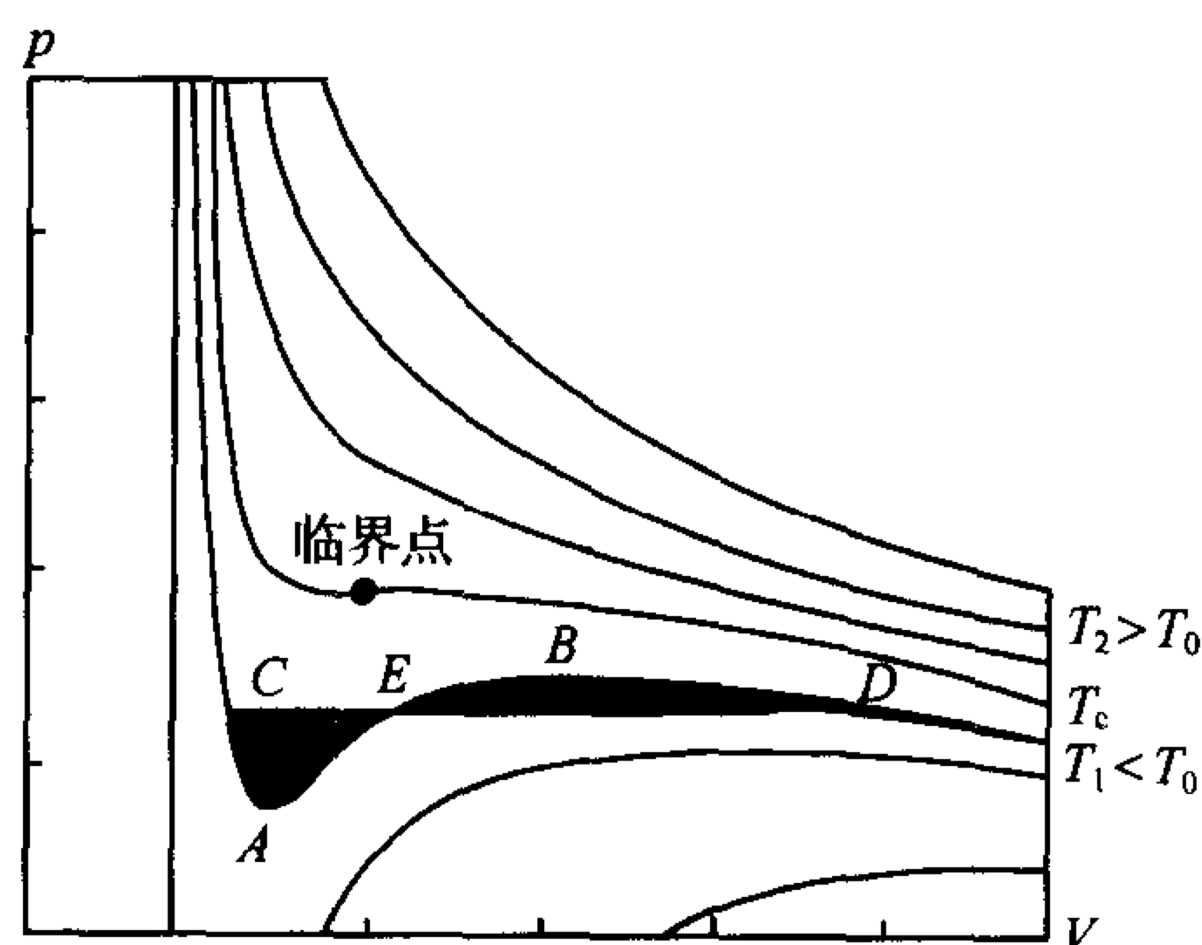


图 4.7

三式联立解得

$$V_c = 3b,\quad p_c = \frac{a}{27b^2},\quad T_c = \frac{8a}{27bR}$$

(2) $p_cV_c/RT_c=3/8$

(3) 如图 4.7 所示. 虚线表示修正的等温线，CAE、EBD 面积相等. 麦克斯韦的思想是：物理等温线与范德瓦耳斯等温线的交点 C,D 处的吉布斯自由能相等. 因为 $G=G(T,p)$，既然 T 与 p 分别相等，自然要有相同的 G. 若如此，则有

$$\int_C^D \mathrm{d}G = \int_C^D V\mathrm{d}p = \int_C^A V\mathrm{d}p + \int_A^E V\mathrm{d}p + \int_E^B V\mathrm{d}p + \int_B^D V\mathrm{d}p = 0$$

即

$$\int_A^E V\mathrm{d}p - \int_A^C V\mathrm{d}p = \int_D^B V\mathrm{d}p - \int_E^B V\mathrm{d}p$$

因此，面积

$$\Delta S_{CAE} = \Delta S_{EBD}$$

(4) $$\left(\frac{\partial c_v}{\partial V}\right)_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial V\,\partial T} = -T\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) = T\left(\frac{\partial^2}{\partial T^2}p\right)_V$$

对范德瓦耳斯气体，显然$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V=0$，故

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial V}\right)_T = 0$$

即 $c_v=c_v(T)$，与体积 V 无关.

4.36 设气体遵循下列状态方程(Dieterici 方程)

$$p(V-b) = RT\mathrm{e}^{-\frac{a}{RTV}}$$

求临界点处$\frac{pV}{RT}$的值，给出两位有效数值.

解 临界点满足

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0,\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

由状态方程得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = RT\frac{\left[\frac{a(V-b)}{RTV^2}-1\right]}{(V-b)^2}\mathrm{e}^{-\frac{a}{RTV}}$$

故

$$\frac{a(V-b)}{RTV^2} - 1 = 0$$

注意应用这个结论，得

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{a}{(V-b)V^2}\left(\frac{a}{RTV}-2\right)\mathrm{e}^{-\frac{a}{RTV}}$$

所以，$\frac{a}{RTV}-2=0$，于是有

$$V = 2b,\quad RT = \frac{a}{4b}$$

代回状态方程得

$$\frac{pV}{RT} = 2\mathrm{e}^{-2} = 0.27$$

4.37 试证明：

(1) 在临界点上物质的汽化热为零；

(2) 在处于临界态的介质中的声速为零.

证 (1)在相变分类中，通常把二级和二级以上的相变称为连续相变，而连续相变的相变点称为临界点. 对于连续相变的相变点上两相的化学势和化学势的一阶偏导数都连续，因此在临界点不但 T、p、μ、S、V 都连续，而且 u、h 和 f 也都连续，所以在临界点上物质的汽化热

$$L^{\beta\alpha} = T(S^{\beta} - S^{\alpha}) = 0$$

或

$$L^{\beta\alpha} = h^{\beta} - h^{\alpha} = 0$$

(2)在介质中传播的低频声波的声速 c 可表示为

$$c = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s} = \sqrt{-\frac{V^2}{M}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s}$$

式中 M 为介质的摩尔质量,V 为摩尔体积.

当介质的温度趋向临界温度 T_c时,$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \to 0$,由于

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s = \frac{\partial(p,S)}{\partial(V,S)} = \frac{\partial(p,S)}{\partial(p,T)}\frac{\partial(p,T)}{\partial(V,T)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{c_p}{c_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

因此当 $T \to T_c$时,$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s \to 0$,由此可得在处于临界态的介质中声速为零.

4.38 1mol 某种气体服从范德瓦耳斯状态方程$(p+\frac{a}{V^2})(V-b)=RT$.

(1) 求该气体在临界点处的压强 p_c,体积 V_c和温度 T_c;

(2) 以约化变量$\tilde{p}=p/p_c$,$\tilde{V}=V/V_c$,$\tilde{T}=T/T_c$为变量重写状态方程. 对于所有满足范德瓦耳斯状态方程的气体,你的结果将会得出一些什么结论?

解 (1) 对于临界点 T_c、V_c、p_c满足如下方程:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0 \tag{2}$$

$$p_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2} \tag{3}$$

由式(1)、(2)解得

$$V_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}$$

代入式(3),得

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

(2) 将范氏方程两边除以 $p_cV_c=\frac{a}{9b}$,得

$$\left(\tilde{p} + \frac{a}{V^2}\cdot\frac{27b^2}{a}\right)\left(\tilde{V} - \frac{1}{3}\right) = RT\cdot\frac{9b}{a}$$

整理后得

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{V}^2}\right)\left(\tilde{V} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tilde{T}$$

上式称为范德瓦耳斯对比方程. 对比方程中不再含有与物质具体性质有关的 a、b 常数,因此,如果采用约化变量,所有满足范德瓦耳斯状态方程的气体,都具有完全相同的范氏对

比方程，这个结果称为对应态定律.

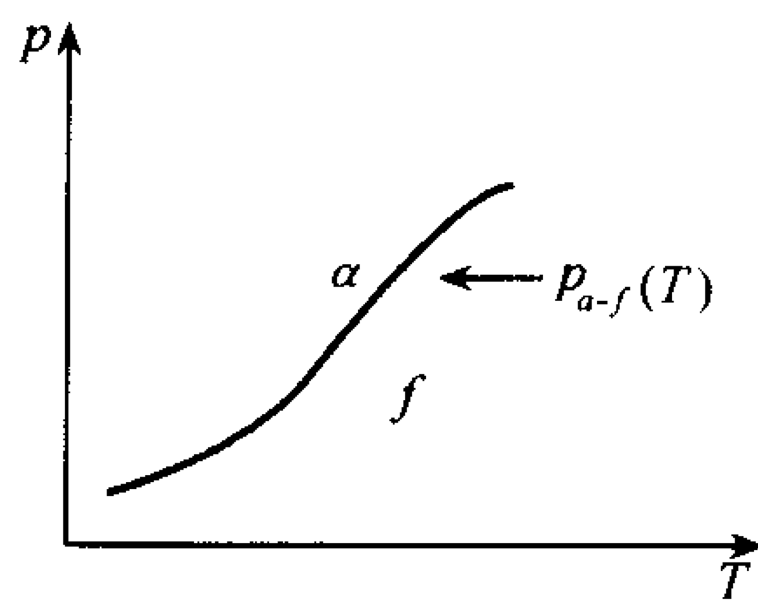


图 4.8

4.39 在 Ehrenfest 图中(图 4.8)，液态神硫醇 mythological-mercaptan)的芳香相(a 相)和香相(f 相)间的相变是二级相变，即在相平衡曲线 $p_{a\text{-}f}(T)$上的所有点 ΔV 和 ΔS 都为 0. 利用事实 $\Delta V=V_a(T,p)-V_f(T,p)=0$(其中 V_a 和 V_f 分别为 a 相和 f 相的摩尔体积)，用相变处的热膨胀系数 α，等温压缩系数 κ_T 的变化量，表示出相平衡曲线的斜率 $\mathrm{d}p_{a\text{-}f}(T)/\mathrm{d}T$.

解 沿相平衡曲线 $V_a(T,p)=V_f(T,p)$，则

$$\mathrm{d}V_a(T,p)=\mathrm{d}V_f(T,p)$$

又

$$\mathrm{d}V(T,p)=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial V}{\mathrm{d}p}\right)_T\mathrm{d}p=V(\alpha\mathrm{d}T-\kappa_T\mathrm{d}p)$$

因而有

$$(\alpha_a-\alpha_f)\mathrm{d}T=(\kappa_{aT}-\kappa_{fT})\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}p_{a\text{-}f}(T)/\mathrm{d}T=\frac{\alpha_a-\alpha_f}{\kappa_{aT}-\kappa_{fT}}$$

4.40 表述顺磁气体的磁化强度的居里定律，为什么磁化强度与温度有关？在 $T\to 0$ 时须作什么修正？

解 居里定律：在磁场 H 中，磁化强度与温度成反比，与磁场 H 成正比，即 $M=\frac{C}{T}H$，或磁化率 $\chi=\frac{C}{T}$，这两式都称为顺磁介质的居里定律，其中 C 为居里常数. 当温度变化时，原子及离子自旋取向的分布也发生变化，因而磁化强度与温度有关.

在低温时，无序顺磁相将转化成有序铁磁相，此时外加磁场 B_a 产生一定大小的磁化强度 M，此磁化强度转而产生一定大小的交换磁场 $B_E=\lambda M$(λ 为比例常数)，由

$$M=\chi(B_a+B_E)=\chi(B_a+\lambda M)$$

及

$$\chi=C/T(\text{居里定律})$$

得

$$\chi=\frac{M}{B_a}=\frac{C}{T-T_c}$$

其中 $T_c=C\lambda$ 为居里温度.

4.41 一物质有 N 和 S 两相。在正常态(N 相)，磁化强度 M 可以忽略. 对给定温度 $T<T_c$，当外场 H 小于一临界值

$$H_c(T)=H_0\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]$$

时，正常态(N 相)经过相变转到一个新态(S 相). 在 S 相，$\boldsymbol{B}=0$，相图如图 4.9(a)所示.

(1) 证明，在 $T\leqslant T_c$时，这两态的吉布斯自由能之差为(MKSA 制)

$$G_S(T,H) - G_N(T,H) = \frac{\mu_0}{2}[H^2 - H_c^2(T)]$$

(2) 在 $H \leqslant H_0$ 时，求从 N 到 S 的相变潜热 L；

(3) 在 $H=0$ 时，求从 N 到 S 的比热跃变；

(4) $H=0$ 处，相变是一阶的还是二阶的？

证　(1) 在 MKSA 制下

$$B = \mu_0(H + M), \mathrm{d}G = - S\mathrm{d}T - \mu_0 M\mathrm{d}H$$

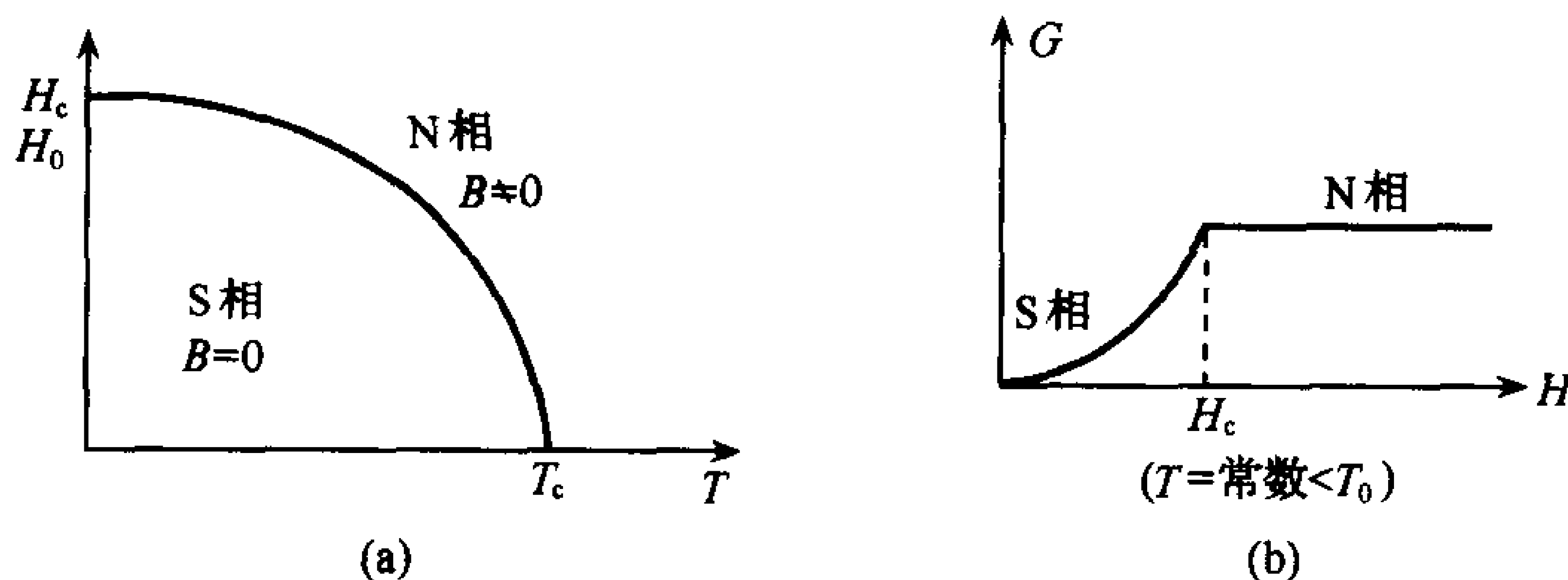


图 4.9

如图 4.9(b)所示：当 $T<T_c$，且固定不变时，N 相和 S 相的吉布斯自由能分别为：

$$\text{N 态}: M = 0, G_N = G_0(T)$$

$$\text{S 态}: B = 0, M = - H$$

因而

$$G_S = \mu_0 \frac{H^2}{2} + \text{常数}$$

注意到，当 $H=H_c$时，

$$G_S(H_c T) = G_0(T)$$

有

$$G_S = G_0(T) + \frac{\mu_0}{2}(H^2 - H_c^2)$$

即

$$G_S - G_N = \frac{\mu_0}{2}(H^2 - H_c^2)$$

(2) 因为

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H,$$

所以

$$L = T(S_N - S_S) = T \cdot \left[\frac{\partial(G_S - G_N)}{\partial T}\right]_H = 2\mu_0 H_0^2\left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \cdot \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]$$

(3)

$$C_S - C_N = T\left[\frac{\partial(S_S - S_N)}{\partial T}\right]_H = \mu_0 T\left[\left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)^2 + H_c \frac{\partial^2 H_c}{\partial T^2}\right] = 2\mu_0 H_0^2 \frac{T}{T_c^2}\left[3\left(\frac{T}{T_c}\right)^2 - 1\right]$$

在 $T=T_c$处，$H_c=0$，在零磁场下从 N 态到 S 态的比热容跃变为

$$c_S - c_N = 4\mu_0 \frac{H_0^2}{T_c}$$

(4) 在 $T=T_c$ 处，$H_c=0$，即在零磁场下发生的相变 $L=0$，$\Delta c=c_S-c_N\neq 0$，所以相变是二阶的.

4.42 铁磁体的一个简单热力学理论是将自由能写成磁化强度的函数：$F=-\mu_0 HM+F_0+A(T-T_c)M^2+BM^4$，其中，$H$ 为磁场，F_0，A 及 B 为正常数，T 为温度，T_c为临界温度.

(1) 自由能 F 的什么条件决定了磁化强度 M 的热力学最概然值？

(2) 对 $T>T_c$，求 M 的平衡值，并对恒定小磁场 H，画出 M 随 T 的变化图；

(3) 对情况(2)，说明 $T\to T_c$时 M 随 T 变化的物理意义.

解 按题意，题中的 F 代表吉布斯函数.

(1) F 在 T 及 H 不变时取极小值，是决定 M 的热力学最概然值的条件.

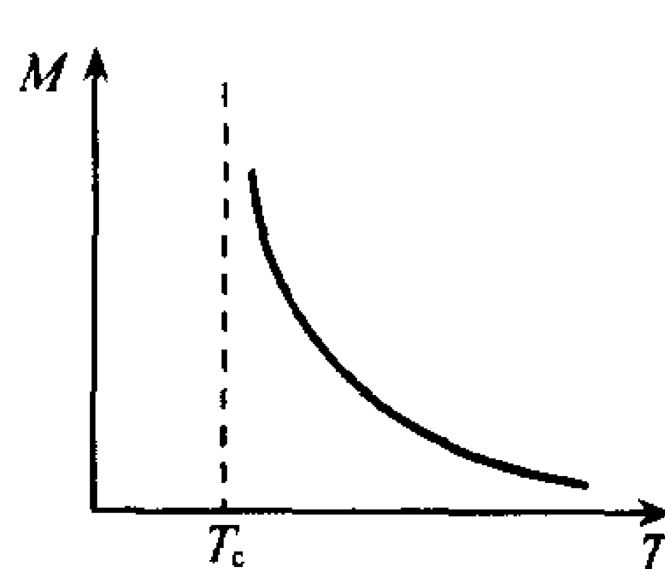


图 4.10

(2) 由 $\left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_{T,H}=-\mu_0 H+2A(T-T_c)M+4BM^3=0(*)$及 $T>T_c$，若 $2A(T-T_c)M\gg 4BM^3$(即 T 不很靠近 T_c)，则有

$$M=\frac{\mu_0 H}{2A(T-T_c)}$$

这正是居里—外斯定律. M 随 T 的变化图如图 4.10 所示.

(3) 若 $H=0$，则($*$)式有解

$$M=0 \text{ 及 } M=\pm\sqrt{A(T_c-T)/2B}$$

注意到

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2}\right)_{T,H}=2A(T-T_c)+12BM^2$$

当 $T>T_c$时，解 $M=0$ 稳定；解 $M=\pm\sqrt{A(T_c-T)/2B}$不稳定. 当 $T<T_c$时，情况相反. 当 $T=T_c$时，$M=0$. 因此 T_c是二级相变点($T>T_c$时具有顺磁性；$T<T_c$时具有铁磁性). 若 $H\neq 0$，由($*$)式，$M\neq 0$. 只要 $M^2>A(T_c-T)/6B$，体系都是稳定的. 当 $T\to T_c$时，$2A(T-T_c)M\ll 4BM^3$，这时 $M=\sqrt[3]{\mu_0 H/4B}$，因此 T_c是一级相变点.

三、相平衡、化学平衡及表面膜

4.43 克拉默斯(Kramers)函数 q 定义为

$$q=-\frac{J}{T}$$

式中 J 为巨势，证明 q 的全微分为

$$\mathrm{d}q=-U\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)+\frac{p}{T}\mathrm{d}V+N\mathrm{d}\left(\frac{\mu}{T}\right)$$

并由此证明

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\frac{\mu}{T}}=\frac{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}}{T}$$

证　巨势 $J=F-\mu N=U-TS-\mu N$

$$q=-\frac{J}{T}=-\frac{U}{T}+S+\frac{\mu N}{T}$$

q 的全微分为

$$\begin{aligned}dq&=-U\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)-\frac{1}{T}(\mathrm{d}U-T\mathrm{d}S-\mu\mathrm{d}N)+N\mathrm{d}\left(\frac{\mu}{T}\right)\\&=-U\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)+\frac{p}{T}\mathrm{d}V+N\mathrm{d}\left(\frac{\mu}{T}\right)\end{aligned}$$

由 dq 为全微分，得

$$\left[\frac{\partial N}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_{V,\frac{\mu}{T}}=-\left[\frac{\partial U}{\partial\left(\frac{\mu}{T}\right)}\right]_{V,\frac{1}{T}}$$

由于

$$\left[\frac{\partial N}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_{V,\frac{\mu}{T}}=\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\frac{\mu}{T}}\left[\frac{\partial T}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_{V,\frac{\mu}{T}}=-T^2\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\frac{\mu}{T}}$$

$$\left[\frac{\partial U}{\partial\left(\frac{\mu}{T}\right)}\right]_{V,\frac{1}{T}}=\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,T}\left[\frac{\partial N}{\partial\left(\frac{\mu}{T}\right)}\right]_{V,T}=T\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,T}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T}$$

代入上式，得

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\frac{\mu}{T}}=\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,T}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T}}{T}$$

4.44　求证

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\frac{\mu}{T}}-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}=\frac{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)^2_{T,V}}{T}$$

证　内能 U 可看作为 T、V 和 $\frac{\mu}{T}$ 的函数，也可作为 T、V 和 N 的函数，$N=N\left(T,V,\frac{\mu}{T}\right)$. 即

$$U=U\left(T,V,\frac{\mu}{T}\right)=U\left(T,V,N\left(T,V,\frac{\mu}{T}\right)\right)$$

对 U 求偏导数

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\frac{\mu}{T}}=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}+\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\frac{\mu}{T}}$$

利用上题的结果，有

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\frac{\mu}{T}}=\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}}{T}$$

代入得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\frac{\mu}{T}}-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}=\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)^2_{T,V}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}}{T}$$

4.45 若将 U 看作为独立变量 $T,V,n_1,\cdots,n_k$ 的函数，试证明：

(1) $U=\sum_i n_i\frac{\partial U}{\partial n_i}+V\frac{\partial U}{\partial V}$

(2) $u_i=\frac{\partial U}{\partial n_i}+v_i\frac{\partial U}{\partial V}$

证 (1)令 $U=U(T,V,n_1,\cdots,n_k)$，由于 T 是强度量，$V,n_1\cdots,n_k$ 为广延量，由欧拉齐次函数定理，有

$$U=V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i}+\sum_i n_i\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$$

其中偏导数的下标 n_i 指全部 k 个组元，n_j 指 i 组元外的其他 $k-1$ 个组元. 按照这一约定，上式也可写成另一种形式

$$U=V\frac{\partial U}{\partial V}+\sum_i n_i\frac{\partial U}{\partial n_i}$$

(2) 若令 $U=U(T,V,n_1\cdots,n_k)=U(T,V(T,p,n_1,\cdots,n_k),n_1,\cdots,n_k)$则有

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n_i}dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i}dV+\sum_i\left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right)_{T,V,n_j}dn_i$$

由上式可得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}=\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i}\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$$

由于 $u_i=\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$ 和 $v_i=\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$ 为 i 组元的偏摩尔内能和偏摩尔体积，所以有

$$u_i=\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}+v_i\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i}$$

另一解法是令 $U=U(T,p,n_i,\cdots,n_k)$，$V=V(T,p,n_1,\cdots,n_k)$其中 T、p 为强度量，$n_1,\cdots,n_k$ 为广延量，按欧拉齐次函数定理，可得

$$U=\sum_i n_i\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}=\sum_i n_iu_i$$

$$V=\sum_i n_i\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}=\sum_i n_iv_i$$

将 U 和 V 代入(1)中的 $U=V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i}+\sum n_i\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$，得

$$\sum_i n_iu_i=\sum_i n_iv_i\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i}+\sum_i n_i\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$$

比较等式的两边,得

$$u_i = v_i\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i} + \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$$

4.46 铁在高温下的性质可以总结为:(a) 900℃以下和 1400℃以上,α 态为稳定态;(b) 900℃到 1400℃之间,γ 态为稳定态;(c) 两态的比热容为 $c_\alpha=0.775\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$,$c_\gamma=0.690\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$,求相变潜热.

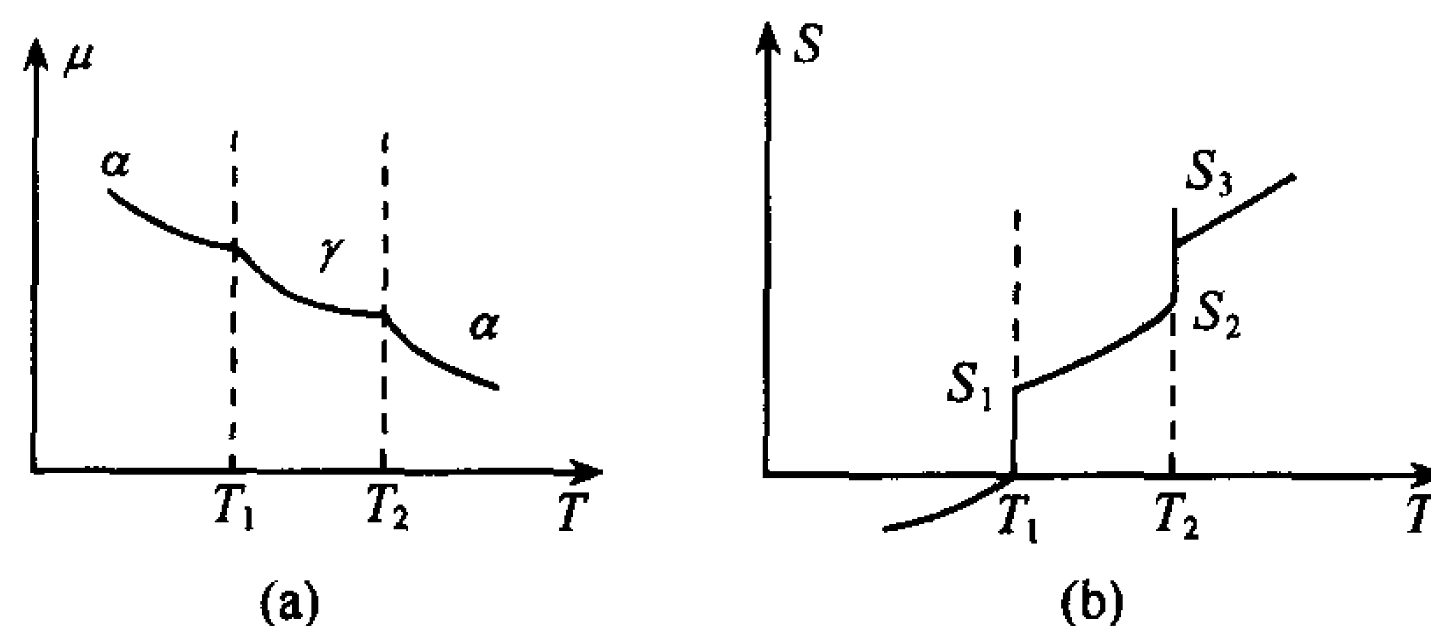


图 4.11

解 如图 4.11 所示. 可以认为整个过程是等压的. 取 α 态在 T_1 处熵为 0,因为 $T\frac{\text{d}S}{\text{d}T}=C$,所以

$$S = C\ln T + \text{常数}$$

$$S_\alpha = c_\alpha \ln\frac{T}{T_1},\qquad S_\gamma = S_1 + c_\gamma\ln\frac{T}{T_1}$$

求化学势的变化

$$\Delta\mu^\alpha = \mu^\alpha(T_2) - \mu^\alpha(T_1) = -\int_{T_1}^{T_2} S_\alpha \text{d}T = -c_\alpha T_2\ln\frac{T_2}{T_1} + c_\alpha(T_2 - T_1)$$

$$\Delta\mu^\gamma = \mu^\gamma(T_2) - \mu^\gamma(T_1) = -\int_{T_1}^{T_2} S_\gamma \text{d}T = -c_\gamma T_2\ln\frac{T_2}{T_1} + (c_\gamma - S_1)(T_2 - T_1)$$

由 $\Delta\mu^\alpha=\Delta\mu^\gamma$ 得

$$S_1 = \left(\frac{T_2}{T_2 - T_1}\ln\frac{T_2}{T_1} - 1\right)(c_\alpha - c_\gamma) = 1.60\times 10^{-2}\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$$

故

$$L_1 = T_1(S_\gamma - S_\alpha)_1 = S_1T_1 = 18.8\text{J/g}$$

$$L_2 = T_2(S_\alpha - S_\gamma)_2 = (c_\alpha - c_\gamma)T_2\ln\frac{T_2}{T_1} - S_1T_2 = 23.7\text{J/g}$$

4.47 设处在熔点 T_i、p_i 的冰经一可逆绝热压缩过程到达状态 T_f,p_f. 证明熔解的冰的百分比为

$$\chi = -\frac{S'_f - S'_i}{S''_f - S'_f}$$

其中 S'_i 和 S'_f 为冰在初态和末态时的摩尔熵,S''_f 为水在末态的摩尔熵。又问在什么条件下,χ 可以写成

$$\chi = -\frac{c_p(T_f - T_i) - T_fV'\alpha'(p_f - p_i)}{L_f}$$

式中 c_p 为冰的定压比热容，V' 为它的比容，α' 为膨胀系数，L_f 为末态的溶解热.

解 把初态为 1mol 的冰取为我们研究的系统，按题意初末 态的熵分别为

$$S_i = S_i'$$

$$S_f = \chi S''_f + (1-\chi)S_f'$$

末态 T_f, p_f 是由初态 T_i, p_i 经一可逆绝热过程达到的，所以 $S_i = S_f$，由此解得

$$\chi = -\frac{S_f' - S_i'}{S''_f - S_f'}$$

上式中分子 $S_f' - S_i'$ 为 1mol 冰的熵变，由

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = \frac{c_p}{T}\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p = \frac{c_p}{T}\mathrm{d}T - \alpha' V' \mathrm{d}p$$

式中 $\alpha' = \frac{1}{V'}\left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_p$ 为冰的膨胀系数，V' 为冰的比容. 假设 $T_f - T_i \ll T_i$，c_p、V' 和 α' 均可看作与 T、p 无关的常数，则积分可得

$$S_f' - S_i' = c_p \ln\frac{T_f}{T_i} - V'\alpha'(p_f - p_i) \approx c_p \frac{T_f - T_i}{T_i} - V'\alpha'(p_f - p_i)$$

χ 表达式中的分母 $S''_f - S_f'$ 为末态 1mol 的冰变到 1mol 的水的熵变，设温度为 T_f 时冰的溶解热为 L_f，则

$$S''_f - S_f' = L_f/T_f$$

把上述两式代入 χ 的表达式，并注意 $T_f \approx T_i$，则得

$$\chi = -\frac{S_f' - S_i'}{S''_f - S_f'} = -\frac{c_p(T_f - T_i) - T_f V'\alpha'(p_f - p_i)}{L_f}$$

4.48 均匀物质处在 A 相时与处在 B 相时的自由能 F_A 与 F_B 为 T、V 的函数。说明为什么在给定的温度下，能处于相平衡的两个状态 A 和 B 在曲线 F_A 和 F_B 的公切线上，如图 4.12 所示.

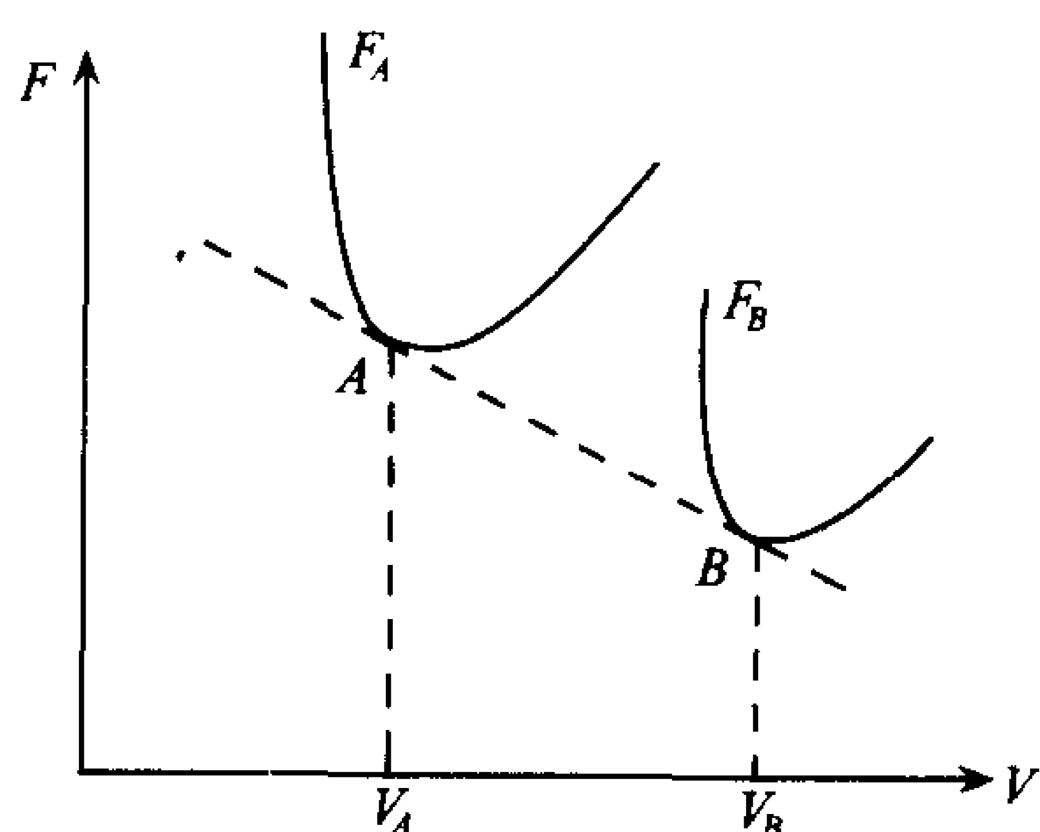


图 4.12

解 当 A、B 两个状态所代表的两个相处于相平衡时，这两个相具有相同的温度 T 和压强 p. 即

$$p_A = p_B = p$$

$$T_A = T_B = T$$

按题意，A 和 B 两态有相同的温度. 而由 $\mathrm{d}F$ 方程得

$$p_A = -\left(\frac{\partial F_A}{\partial V}\right)_T \qquad p_B = -\left(\frac{\partial F_B}{\partial V}\right)_T$$

所以有

$$\left(\frac{\partial F_A}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F_B}{\partial V}\right)_T = -p \tag{1}$$

即处于相平衡的两相 F_A 和 F_B 在 F-V 图上有相同的斜率. 此外，若 A、B 两相处于相平衡，则它们的化学势相等，也即两相的吉布斯函数 $G_A = G_B$，或表示为

$$F_A + pV_A = F_B + pV_B$$

由此解得

$$-p=\frac{F_B-F_A}{V_B-V_A} \tag{2}$$

式(1)、(2)表明能处于相平衡的两个状态 A 和 B 所连成的直线 AB 为两相自由能 F_A 和 F_B 的公切线。

4.49　在低温下，氦可以看作两种流体的混合物：一种为正常流体，它具有熵，且有黏性；另一种为超流体，它没有熵，也没有黏性. 两个体积为 V_1 和 V_2 的容器用氦充满，并用一根细的毛细管把它们连接起来，正常流体不能通过毛细管，但超流体能在其中自由流动. 假设两个容器和周围环境热隔绝，它们之间也彼此热隔绝(也即 T_1 和 T_2 保持不变).

(1) 证明两个容器彼此处于平衡态的条件是

$$\mu_1(T_1,p_1)=\mu_2(T_2,p_2)$$

式中 T_i、p_i 是第 i 个容器的温度和压强，μ 是化学势；

(2) 改变容器 1 中的氦的温度和压强，使得两个容器彼此保持平衡，证明 $\mathrm{d}p_1/\mathrm{d}T_1=S_1/V_1$，式中 S_1 是容器 1 的熵；

(3) 开始时两个容器彼此分离，并充满具有相同压强 p，但温度 $T_1>T_2$ 的氦，然后用毛细管把它们连接起来，氦将以什么方式流动？为什么？怎样使你的结果和热力学第二定律一致？

证　(1) 忽略毛细管中的氦，则系统的吉布斯函数 $G=G_1+G_2$，且

$$\mathrm{d}G=\mathrm{d}G_1+\mathrm{d}G_2=-S_1\mathrm{d}T_1+V_1\mathrm{d}p_1+\mu_1\mathrm{d}n_1-S_2\mathrm{d}T_2+V_2\mathrm{d}p_2+\mu_2\mathrm{d}n_2$$

平衡时 $\mathrm{d}G=0$，T_1，T_2 不变，正常流体不能通过毛细管，p_1 和 p_2 各自保持不变，且系统的总摩尔数不变，即 $n_1+n_2=$常数，$\mathrm{d}n_1=-\mathrm{d}n_2$，由此可得

$$\mathrm{d}G=(\mu_1-\mu_2)\mathrm{d}n_1=0$$

即

$$\mu_1(T_1,p_1)=\mu_2(T_2,p_2)$$

(2) 两容器内的氦达到平衡时，$\mu_1=\mu_2=\mu$，故

$$\mathrm{d}\mu_1=-S_1\mathrm{d}T_1+V_1\mathrm{d}p_1=\mathrm{d}\mu=0$$

由此得

$$\frac{\mathrm{d}p_1}{\mathrm{d}T_1}=\frac{S_1}{V_1}$$

(3) 两容器内氦的压强相等，但 $T_1>T_2$，所以容器 2 内流体密度比容器 1 的流体密度大，容器 2 内的超流体将流向容器 1. 这种流动虽然是物质从低温物体流向高温物体，但由于超流体熵等于零，这种流动并不会引起系统的熵的变化，所以这种流动并不违反热力学第二定律.

4.50　一理想溶液中有两种组元，其摩尔分数分别为 χ_1 和 χ_2. 已知一组元的化学势为

$$\mu_1=g_1(T,p)+RT\ln\chi_1$$

试根据吉布斯关系证明，另一组元的化学势必可表示为

$$\mu_2=g_2(T,p)+RT\ln\chi_2$$

其中 g_1 和 g_2 是两组元在化学纯时的摩尔吉布斯函数.

解 由吉布斯关系

$$SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

当 T 和 p 保持不变时,有

$$\sum_i n_i d\mu_i = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

其中 n_1 和 n_2 分别为两组元的摩尔数,其摩尔分数分别为

$$\chi_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \qquad \chi_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \qquad \chi_1 + \chi_2 = 1$$

由此得

$$d\mu_2 = -\frac{n_1 d\mu_1}{n_2} = -\frac{\chi_1}{\chi_2} d\mu_1$$

用 $d\mu_1 = RT\dfrac{d\chi_1}{\chi_1} = -RT\dfrac{d\chi_2}{\chi_1}$代入,得

$$d\mu_2 = RT\frac{d\chi_2}{\chi_2}$$

对上式积分得

$$\mu_2 = RT\ln\chi_2 + C$$

当 $\chi_2 = 1$ 时 $\mu_2 = g_2(T,p) = C$,所以有

$$\mu_2 = g_2(T,p) + RT\ln\chi_2$$

4.51 理想溶液具有如下形式的化学势:

$$\mu_1 = g_1(T,p) + RT\ln x_1$$
$$\mu_2 = g_2(T,p) + RT\ln x_2$$

其中 $g_i(T,p)$是纯 i 组元的化学势,x_i 是溶液中 i 组元的摩尔分数.当摩尔数分别为 n_1、n_2 的两种纯液体在等温等压下混合成理想溶液时,试证明混合前后:

(1) 吉布斯函数的变化为 $\Delta G = RT(n_1\ln x_1 + n_2\ln x_2)$;

(2) 体积不变,$\Delta V = 0$;

(3) 熵变为 $\Delta S = -R(n_1\ln x_1 + n_2\ln x_2)$;

(4) 焓变为 $\Delta H = 0$,因而没有混合热;

(5) 内能变化如何?

解 (1) 混合前为两种纯溶液,其吉布斯函数为

$$G^{(0)} = n_1 g_1 + n_2 g_2$$

混合后的理想溶液的吉布斯函数按 μ_1、μ_2 来计算,得

$$G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 = n_1 g_1 + n_1 RT\ln x_1 + n_2 g_2 + n_2 RT\ln x_2$$

式中 $x_1 = \dfrac{n_1}{n_1 + n_2}$,$x_2 = \dfrac{n_2}{n_1 + n_2}$是组元 1 和组元 2 的摩尔分数.

两种纯溶液在等温等压下混合成理想溶液时,吉布斯函数的变化为

$$\Delta G = G - G^{(0)} = RT(n_1\ln x_1 + n_2\ln x_2)$$

（2）溶液的体积由 $V=\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i}$ 求得，所以混合前两种纯液体的体积为

$$V^{(0)}=\left(\frac{\partial G^{(0)}}{\partial p}\right)_{T,n_i}=n_1V_1^{(0)}+n_2V_2^{(0)}$$

式中 $V_i^{(0)}=\left(\frac{\partial g_i}{\partial p}\right)_{T,n_i}$ 为纯 i 组元的摩尔体积. 混合后理想溶液的体积为

$$V=\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i}=n_1V_1^{(0)}+n_2V_2^{(0)}$$

所以溶液混合前后体积不变，$\Delta V=V-V^{(0)}=0$.

（3）溶液的熵由 $S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i}$ 得到，所以混合前两纯液体的熵为

$$S^{(0)}=-\left(\frac{\partial G^{(0)}}{\partial T}\right)_{p,n_i}=n_1S_1^{(0)}+n_2S_2^{(0)}$$

式中 $S_i^{(0)}=-\left(\frac{\partial g_i}{\partial T}\right)_{p,n_i}$ 为纯 i 组元的摩尔熵. 混合后理想溶液的熵为

$$S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i}=n_1S_1^{(0)}-n_1R\ln x_1+n_2S_2^{(0)}-n_2R\ln x_2$$

所以混合前后溶液的熵的变化为

$$\Delta S=S-S^{(0)}=-R(n_1\ln x_1+n_2\ln x_2)$$

（4）焓 $H=G+TS$，混合前后溶液焓的变化为

$$\Delta H=\Delta G+T\Delta S=0$$

$\Delta H=0$，所以没有混合热.

（5）内能 $U=H-pV$，混合前后溶液内能的变化

$$\Delta U=\Delta H-p\Delta V=0$$

所以混合前后内能不变，这是因为溶液混合既没有混合热，也没有做功，因而内能不变.

4.52　理想溶液中各组元的化学势为

$$\mu_i=g_i(T,p)+RT\ln x_i$$

（1）假设溶质是非挥发性的，试证明：当溶液与溶剂的蒸汽达到平衡时，相平衡条件为

$$g_1'=g_1+RT\ln(1-x)$$

其中 g_1' 是蒸汽的摩尔吉布斯函数，g_1 是纯溶剂的摩尔吉布斯函数，x 是溶质在溶液中的摩尔分数；

（2）求证：在一定温度下，溶剂的饱和蒸汽压随溶液浓度的变化率

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T=-\frac{p}{1-x}$$

（3）将上式积分，得

$$p(x)=p_0(1-x)$$

其中 p_0 是该温度下纯溶剂的饱和蒸汽压，$p(x)$是溶质浓度为 x 时的饱和蒸汽压. 这一公式称为拉乌定律；

(4) 求证：在压强恒定时，溶剂的沸点随溶液浓度的变化率为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = \frac{RT^2}{L(1-x)}$$

式中 L 是溶剂的摩尔汽化热。

解 (1) 溶质在溶液中的摩尔分数为 x，则溶剂在溶液中的摩尔分数为 $1-x$，它的化学势为

$$\mu_1 = g_1(T,p) + RT\ln(1-x)$$

由于溶质是非挥发性的，所以溶剂的蒸汽的化学势为

$$\mu_1' = g_1'$$

平衡时，溶剂的汽液两相的化学势相等，$\mu_1' = \mu_1$，即

$$g_1' = g_1(T,p) + RT\ln(1-x)$$

(2) 在保持 T 不变的条件下，上式对 x 求偏导数（平衡时的压强 $p=p(T,x)$），有

$$\left(\frac{\partial g_1'}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = \left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T - \frac{RT}{1-x}$$

式中 $\left(\frac{\partial g_1'}{\partial p}\right)_T = V_1'$，$\left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T = V_1$ 分别是溶剂蒸汽和纯溶剂的摩尔体积，故有

$$(V_1' - V_1)\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = -\frac{RT}{1-x}$$

由于 $V_1' \gg V_1$，忽略 V_1，并利用理想气体状态方程 $pV_1' = RT$，则上式可表示为

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = -\frac{p}{1-x}$$

可见 $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T < 0$，即在 T 不变时，随着 x 的增大，p 将降低.

(3) 在保持 T 不变时，上式对 x 从 0 到 x 积分，得

$$p(x) = p_0(1-x)$$

式中 p_0 为纯溶剂 $(x=0)$ 的饱和蒸汽压；$p(x)$ 为溶质浓度为 x 时的饱和蒸汽压，上式称为拉乌定律. 它表明，在稀溶液中，溶剂的饱和蒸汽压等于纯溶剂的饱和蒸汽压乘以溶液中溶剂的摩尔分数.

(4) 在恒压时 (1) 中的平衡条件对 x 求偏导数得

$$\left(\frac{\partial g_1'}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = \left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p - \frac{RT}{1-x} + R\ln(1-x)\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p$$

或

$$(S_1' - S_1)\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p + R\ln(1-x)\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = \frac{RT}{1-x}$$

式中 $S_1' = -\left(\frac{\partial g_1'}{\partial T}\right)_p$，$S_1 = -\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p$ 分别为溶剂蒸汽和纯溶剂的摩尔熵. 由此求得溶剂的沸点随溶液浓度的变化率

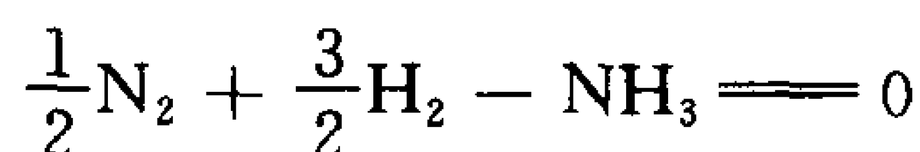
$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = \frac{RT^2}{1-x}\frac{1}{T(S_1' - S_1) + RT\ln(1-x)}$$

$T(S_1'-S_1)=L$ 为溶剂的汽化热，对于稀溶液 $x\ll1$，与 L 相比可略去 $RT\ln(1-x)$，故得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p=\frac{RT^2}{L(1-x)}$$

$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p>0$，在 p 不变时，溶剂的沸点随 x 的增大而增大.

4.53 试证明：在 NH_3 分解为 N_2 和 H_2 的反应中



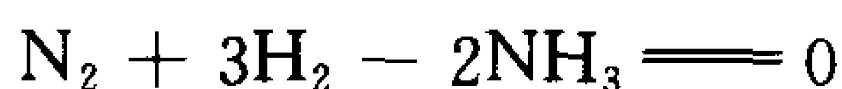
$$\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2-NH_3=\!=\!=0$$

平衡常数可表为

$$\kappa_p=\frac{\sqrt{27}}{4}\times\frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2}p$$

式中 ε 为分解度.

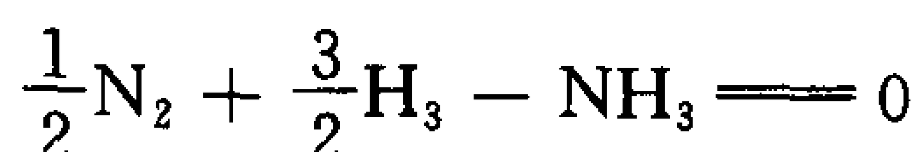
如果将反应方程式写作



$$N_2+3H_2-2NH_3=\!=\!=0$$

平衡常数 κ_p' 又为多大？

证 在 NH_3 的分解反应中



$$\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_3-NH_3=\!=\!=0$$

$$\nu_1=\frac{1}{2},\quad \nu_2=\frac{3}{2},\quad \nu_3=-1,\sum\nu_i=\nu=1$$

设在初态时有 n_0 摩尔 NH_3，分解度为 ε。达到平衡后已分解的 NH_3 的摩尔数为 $n_0\varepsilon$，未分解的摩尔数为 $n_0(1-\varepsilon)$，所以反应达到平衡后

$$n_1=\frac{1}{2}n_0\varepsilon,\quad n_2=\frac{3}{2}n_0\varepsilon,\quad n_3=n_0(1-\varepsilon)$$

$$n=n_1+n_2+n_3=n_0(1+\varepsilon)$$

所以平衡后 N_2、H_2 和 NH_3 三者的摩尔分数分别为

$$x_1=\frac{\varepsilon}{2(1+\varepsilon)},\quad x_2=\frac{3\varepsilon}{2(1+\varepsilon)},\quad x_3=\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}$$

化学反应平衡常数为

$$\kappa_p=p^{\sum_i\nu_i}\prod_i x_i^{\nu_i}$$

把上述数据代入，得

$$\begin{aligned}\kappa_p&=p\left[\frac{\varepsilon}{2(1+\varepsilon)}\right]^{1/2}\left[\frac{3\varepsilon}{2(1+\varepsilon)}\right]^{3/2}\left(\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}\right)^{-1}\\&=\frac{\sqrt{27}}{4}\frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2}p\end{aligned}$$

讨论：如果将反应方程写作



$$N_2+3H_2-2NH_3=\!=\!=0$$

则

$$\nu_1'=1,\quad \nu_2'=3,\nu_3'=-2,\sum_i\nu_i'=\nu'=2$$

即 $\nu_i'=2\nu_i$，而 N_2、H_2 和 NH_3 三者摩尔分数 x_i 不变，所以平衡常数

$$\kappa_p' = p^{\sum_i \nu_i'} \prod_i x_i^{\nu_i'} = \left(\rho^{\sum_i \nu_i} \prod_i x_i^{\nu_i}\right)^2 = \frac{27}{16}\frac{\varepsilon^4}{(1-\varepsilon^2)^2}p^2 = \kappa_p^2$$

4.54 $n_0\nu_1$ 摩尔的气体 A_1 和 $n_0\nu_2$ 摩尔的气体 A_2 的混合物在温度 T 和压强 p 下所占的体积为 V_0，当发生化学反应



$$\nu_3A_3 + \nu_4A_4 - \nu_1A_1 - \nu_2A_2 = 0$$

并在相同的温度和压强下达到平衡时，其体积为 V_e。试证明反应度 ε 为

$$\varepsilon = \frac{V_e - V_0}{V_0}\frac{\nu_1+\nu_2}{\nu_3+\nu_4-\nu_1-\nu_2}$$

证　把气体视为理想气体，反应前 $n_0\nu_1$ 摩尔气体 A_1 和 $n_0\nu_2$ 摩尔气体 A_2 的混合理想气体的体积为 V_0，温度为 T，压强为 p，其状态方程为

$$pV_0 = n_0(\nu_1+\nu_2)RT$$

经化学反应



$$\nu_3A_3 + \nu_4A_4 - \nu_1A_1 - \nu_2A_2 = 0$$

并在同样的 T，p 下达到平衡时，混合气体的体积为 V_e，摩尔数为 n，其状态方程为

$$pV_e = nRT$$

若反应度为 ε，则经反应后有 $\varepsilon n_0\nu_1$ 摩尔气体 A_1 和 $\varepsilon n_0\nu_2$ 摩尔气体 A_2 分解，A_1 和 A_2 没有分解的摩尔数分别为

$$n_1 = (1-\varepsilon)n_0\nu_1,\quad n_2 = (1-\varepsilon)n_0\nu_2$$

而生成的气体 A_3 和 A_4 的摩尔数分别为

$$n_3 = \varepsilon n_0\nu_3,\quad n_4 = \varepsilon n_0\nu_4$$

反应平衡后混合气体的摩尔数

$$n = n_1+n_2+n_3+n_4 = n_0[(1-\varepsilon)\nu_1 + (1-\varepsilon)\nu_2 + \varepsilon\nu_3 + \varepsilon\nu_4]$$

由反应前后气体的状态方程得

$$\frac{V_0}{V_e} = \frac{n_0(\nu_1+\nu_2)}{n} = \frac{\nu_1+\nu_2}{(\nu_3+\nu_4-\nu_1-\nu_2)\varepsilon + (\nu_1+\nu_2)}$$

解之得

$$\varepsilon = \frac{V_e - V_0}{V_0}\frac{\nu_1+\nu_2}{\nu_3+\nu_4-\nu_1-\nu_2}$$

4.55 在星球间的气层中存在着很强的热电离金属蒸气，并不断地进行着电离和复合反应。试用电子气、离子气和中性原子气平衡的质量作用定律，求出一次电离度 ζ 与温度 T 及总压强 p 的关系。假设三种气体均可视为单原子理想气体，且 1mol 中性原子的电离能为 W.

解　设中性原子为 A，化学反应系数为 ν_i，反应方程式为



$$A^+ + e - A = 0$$

$$\nu_1 = 1,\quad \nu_2 = 1,\quad \nu_3 = -1,\quad \sum_i \nu_i = 1$$

若反应开始时的中性原子数为 N，电离度为 ζ，即有 ζN 个中性原子被电离，平衡时三种粒子数分别为

$$n_3=(1-\zeta)N,\quad n_1=\zeta N,\quad n_2=\zeta N,\quad \sum_i n_i=(1+\zeta)N$$

三种气体的摩尔分数分别为

$$x_1=\frac{n_1}{\sum_i n_i}=\frac{\zeta}{1+\zeta},\quad x_2=\frac{\zeta}{1+\zeta},\quad x_3=\frac{1-\zeta}{1+\zeta}$$

按质量作用定律，平衡常数

$$\kappa(p,T)=\prod_i x_i^{\nu_i}=\left(\frac{\zeta}{1+\zeta}\right)^2\left(\frac{1-\zeta}{1+\zeta}\right)^{-1}=\frac{\zeta^2}{1-\zeta^2}\tag{1}$$

对于理想气体平衡常数 $\kappa(p,T)$ 由下式确定

$$\ln\kappa(p,T)=-\sum_i\nu_i\ln p-\frac{\Delta H}{RT}+\frac{1}{R}\int\frac{\sum\nu_i c_{p_V}}{T}\mathrm{d}T+C\tag{2}$$

其中 ΔH 为摩尔反应热，约等于 1mol 中性原子的电离能 W，而 $c_{pi}=\frac{5}{2}R,\sum_i\nu_i c_{pi}=\frac{5}{2}R$，代入式(2)得

$$\kappa(p,T)=p^{-1}T^{\frac{5}{2}}\mathrm{e}^{-W/RT+C}\tag{3}$$

式(1)、(3)相等，得气体的总压强

$$p=c_1\frac{1-\xi^2}{\xi^2}T^{5/2}\mathrm{e}^{-W/RT}$$

式中 $c_1=\mathrm{e}^C$ 为一常数。

4.56　求证热容量之差 c_p-c_v 可表示为

$$c_p-c_v=-T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

利用这一结果求：

(1) 低温时金属中自由电子气的比热容 c_v 与温度成正比，$c_v=AT$，A 与温度无关，求低温时电子气的 c_p-c_v 与温度 T 的关系；

(2) 根据德拜定律，低温时晶体的比热容 c_v 与温度 T 的 3 次方成正比，$c_v=BT^3$，B 与温度无关，求低温时晶体的 c_p-c_v 与温度 T 的关系.

解　选 T,p 作为独立变量，熵 $S=S(T,p)=S(T,V(T,p))$，则

$$c_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]=c_v+T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

由麦克斯韦关系得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

代入上式即得

$$c_p-c_v=-T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\tag{1}$$

(1) 对于金属中的电子气 $c_v=AT$，则绝对熵

$$S=\int_0^T\frac{c_v\mathrm{d}T}{T}=AT\tag{2}$$

因此有$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \propto T$，$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \propto T$，代入式(1)得

$$c_p - c_v \propto T^3 \tag{3}$$

(2) 对于低温时晶体，$c_v = BT^3$，则绝对熵为

$$S = \int_0^T c_v \frac{dT}{T} = \frac{1}{3}BT^3 \tag{4}$$

因此有$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \propto T^3$，$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \propto T^3$，代入(1)式得

$$c_p - c_v \propto T^7$$

进一步推广之，若在 $T \to 0$ 时，$S \propto T^n$，则

$$c_p - c_v \propto T^{2n+1}$$

4.57 忽略表面张力，求一带电肥皂泡的平衡半径 r，电势ϕ及外压强与内压强之差 Δp 之间的关系.

解 设肥皂泡内部为 α 相，外部为 β 相，肥皂泡本身为 γ 相，并设肥皂泡带电荷 q. 我们可用自由能判据解此题. 在温度不变时，

$$\delta F^\alpha = - p^\alpha \delta V^\alpha, \quad \delta F^\beta = - p^\beta \delta V^\beta, \quad \delta F^\gamma = q \frac{\partial \phi}{\partial r} \delta r$$

总自由能最小的条件要求

$$- p^\alpha \delta V^\alpha - p^\beta \delta V^\beta + q \frac{\partial \phi}{\partial r} \delta r = 0$$

而 $V^\alpha = \frac{4}{3}\pi r^3$，$\delta V^\alpha = 4\pi r^2 \delta r$，$\delta V^\beta = -\delta V^\alpha$. 将这些结果代入上式，得

$$\left(p^\beta - p^\alpha + \frac{q}{4\pi r^2}\frac{\partial \phi}{\partial r}\right) 4\pi r^2 dr = 0$$

由此得

$$\Delta p = p^\beta - p^\alpha = - \frac{q}{4\pi r^2}\frac{\partial \phi}{\partial r}$$

又$\phi = q/4\pi\varepsilon_0 r$，故

$$\Delta p = \varepsilon_0 \phi^2 / r^2$$

4.58 肥皂泡. 表面张力 σ 恒定的皂膜，形成球形皂泡. 泡内有空气(视为理想气体)，用 p_0 和 T 分别表示外部压力和温度.

(1) 找出皂泡的平衡半径 r 和其内部空气质量间的关系；

(2) 对"充分大"的半径 r，解出(1) 中的关系，解释所谓"充分大"的确切含义.

解 (1) 令 $d\tau$ 为泡表面面积元；p_1、p_0 分别为泡内外空气压力；μ_1、μ_2 为它们的化学势. 有

$$dU = TdS - p_1 dV_1 - p_0 dV_2 + 2\sigma d\tau + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2$$

式中 $2\sigma d\tau$ 项的因子 2 来自肥皂泡有内外两个球面. 平衡条件：$dU=0$，$dS=0$，$\mu_1=\mu_2$，又有 $dV_1 = -dV_2$，$d(N_1+N_2)=0$，因而$(p_1-p_0)dV_1 = 2\sigma d\tau$，或 $p_1 - p_0 = 2\sigma\frac{d\tau}{dV_1}$，其中 $d\tau/dV_1 = \frac{2}{r}$，进而得 $p_1 - p_0 = \frac{4\sigma}{r}$. 又因 $p_1 V_1 = \frac{m}{M}RT$，其中 m 是泡内空气质量，M 为摩尔空气质量，

代入上式得

$$m=\frac{4\pi}{3}\frac{M}{RT}r^{3}\left(p_{0}+\frac{4\sigma}{r}\right)$$

(2) 当 $p_0 \gg \frac{4\sigma}{r}$,即 $r \gg \frac{4\sigma}{p_0}$时,有

$$m=\frac{4\pi M p_{0} r^{3}}{3RT}$$

4.59 一周长为 L 的线环置于液膜上,该线的横截面积为 A,杨氏弹性模量为 E,当线环内的液膜破裂后,线被拉紧成半径为 R 的圆圈。试求液膜的表面张力系数 σ.

解 初态线环 L 在液膜中成自由状态,L 的内外两侧表面张力大小相等,方向相反,处于力学平衡见图 4.13(a).

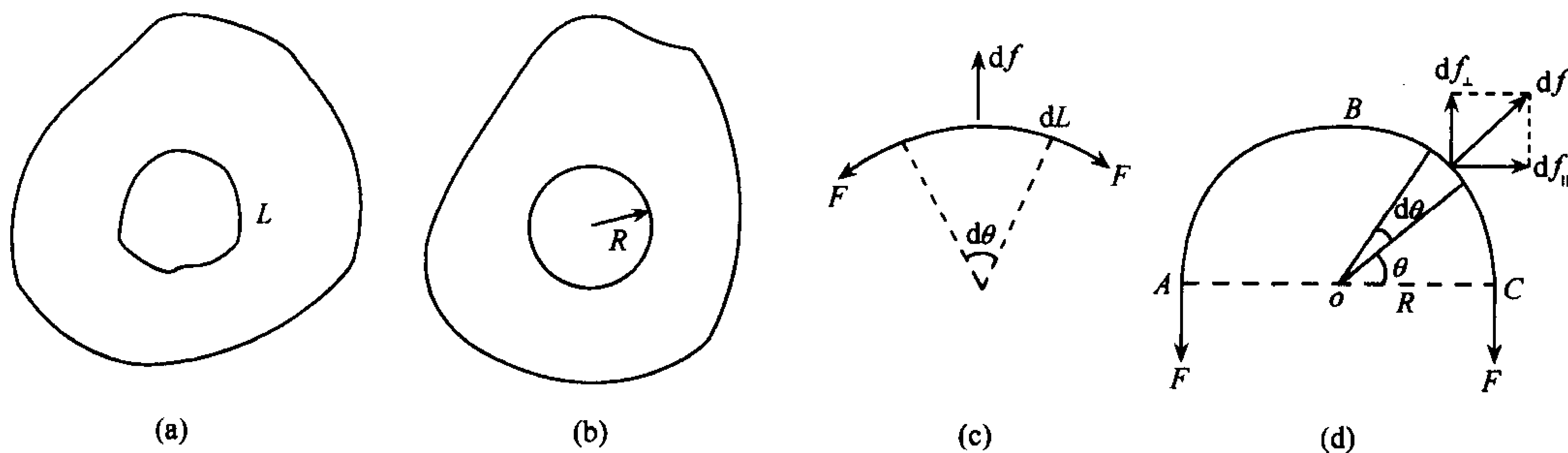


图 4.13

当环内液膜破裂后,外侧液膜的表面张力使线环拉伸成半径为 R 的圆,见图 4.13(b).线的形变所产生的弹性力与表面张力平衡.可用如下两种方法来求表面张力系数 σ.

(1) 微元法.在线圆上取一段弧长 $\mathrm{d}L=R\mathrm{d}\theta$,$\mathrm{d}\theta$ 为弧的圆心角.这段线弧所受的表面张力为

$$\mathrm{d}f=2\sigma \mathrm{d}L=2\sigma R\mathrm{d}\theta$$

式中因子 2 为考虑到有正反两个液面,$\mathrm{d}f$ 的方向垂直圆弧向外,见图 4.13(c).

线弧受到弹性力 F,其方向沿着线弧的切线方向,F 可分解为径向分量 F_r 和垂直于径向的分量 F_t,则对 $\mathrm{d}L$ 段线弧

$$\mathrm{d}F_t=0$$

$$\mathrm{dF}_r=2F\sin\frac{\mathrm{d}\theta}{2}=F\mathrm{d}\theta$$

由力平衡条件 $\mathrm{d}f=\mathrm{d}F_r$,得

$$\sigma=\frac{1}{2R}F$$

由胡克定律,得

$$\frac{F}{A}=E\frac{\Delta L}{L}=E\frac{2\pi R-L}{L}$$

把 F 代入 σ 的表达式得

$$\sigma = \frac{AE}{2RL}(2\pi R - L) = \frac{AE}{2R}\left(\frac{2\pi R}{L} - 1\right)$$

(2) 积分法. 取被拉紧的半个线圈 ABC 为研究对象，A、C 端所受弹性力 F 方向相同，大小为

$$F = EA\,\frac{2\pi R - L}{L}$$

见图 4.13(d). 取 $\mathrm{d}L$ 一段线长，它所受到的表面张力 $\mathrm{d}f = 2\sigma R\mathrm{d}\theta$，$\mathrm{d}f$ 分解成沿直径 AOC 和垂直 AOC 分量 $\mathrm{d}f_{/\!/}$ 和 $\mathrm{d}f_{\perp}$，则

$$f_{/\!/} = \int_{ABC}\mathrm{d}f_{/\!/} = 0$$

$$f_{\perp} = \int_{ABC}\mathrm{d}f_{\perp} = \int_0^{\pi} 2\sigma R\sin\theta\mathrm{d}\theta = 4\sigma R$$

由力学平衡条件 $2F = f_{\perp}$，得到

$$\sigma = \frac{AE}{2R}\left(\frac{2\pi R}{L} - 1\right)$$

与(1)的结果相同.

4.60 将压强为 $p_0 = 1\mathrm{atm}$ 的空气等温地压缩进肥皂泡内，最后吹成半径 $R = 2.5\mathrm{cm}$ 的肥皂泡，试求吹成这一肥皂泡所做的功. 设肥皂泡的表面张力系数 $\sigma = 4.4\times10^{-2}\mathrm{N/m}$.

解 设吹入肥皂泡内空气的压强为 p，体积为 V，则

$$V = \frac{4\pi}{3}R^3$$

$$p = p_0 + \frac{4\sigma}{R}$$

外界所做的功 $W = W_1 + W_2$，其中 W_1 为把初始压强为 p_0、体积为 V_0 的空气吹入肥皂泡内，终态的压强和体积为 p 和 V. W_2 为增大肥皂泡表面积所做的功. 显然

$$W_2 = 2\times 4\pi R^2\sigma = 8\pi R^2\sigma$$

$$W_1 = -\int p\mathrm{d}V = -nRT_0\int_{V_0}^{V}\frac{\mathrm{d}V}{V} = pV\ln\frac{V_0}{V} = pV\ln\frac{p}{p_0}$$

其中已利用了过程是等温的条件 $pV = p_0V_0 = nRT_0$，n 为肥皂泡内空气的摩尔数. 由于 $p_0 \gg \frac{4\sigma}{R}$，所以

$$W_1 = p_0V\left(1 + \frac{4\sigma}{Rp_0}\right)\ln\left(1 + \frac{4\sigma}{Rp_0}\right) \approx V\cdot\frac{4\sigma}{R} = \frac{16}{3}\pi R^2\sigma$$

所以，外界所做的功

$$W = W_1 + W_2 = \frac{40}{3}\pi R^2\sigma = 1.15\times10^{-3}\mathrm{J}$$

4.61 冰帽下的水：所谓冰帽是复盖在地面上厚厚的一层冰(厚达几公里)，水平伸展可达几十或几百公里. 本题考虑冰的融解以及处于“温态”冰帽(即处于融解点的冰帽)下面的水的行为. 我们假定在此条件下，冰所引起的压强变化犹如黏性流体，但易于变形，变形基本上靠垂直运动产生. 与本题有关的数据有

水的密度 $\rho_W=1.00\times10^3\text{kg/m}^3$；

冰的密度 $\rho_i=0.917\times10^3\text{kg/m}^3$；

冰的比热容 $c_i=2.1\times10^3\text{J/(kg}\cdot{}^\circ\text{C)}$；

冰的潜热 $L_i=3.4\times10^5\text{J/kg}$；

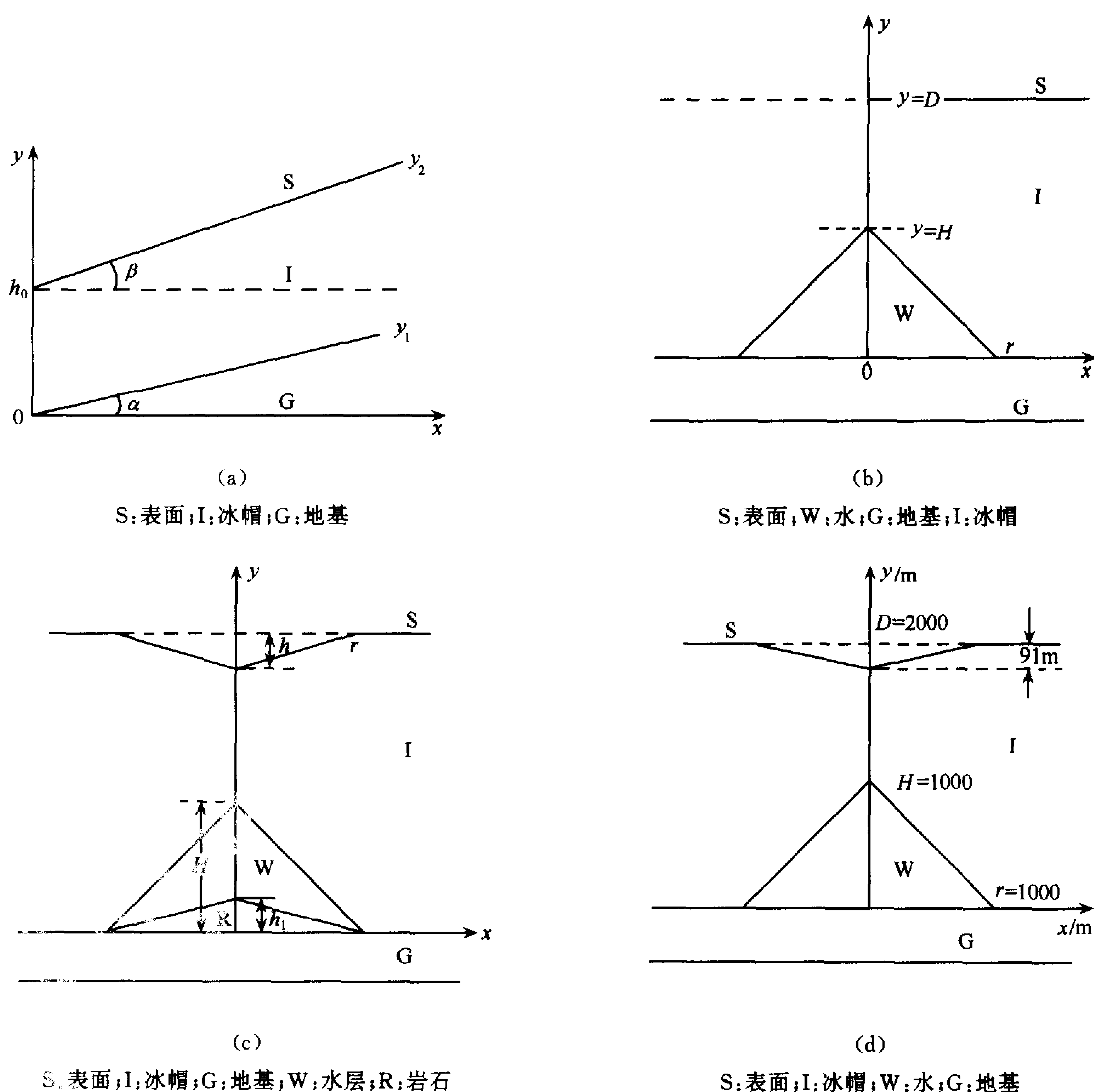
岩石和岩浆密度 $\rho_r=2.9\times10^3\text{kg/m}^3$；

岩石和岩浆比热容 $c_r=700\text{J/(kg}\cdot{}^\circ\text{C)}$；

岩石和岩浆潜热 $L_r=4.2\times10^5\text{J/kg}$；

从地球表面向外流出的平均热流 $J_Q=0.06\text{W/m}^2$

冰的融解点 $T_0=0^\circ\text{C}$.



(a)

S：表面；I：冰帽；G：地基

(b)

S：表面；W：水；G：地基；I：冰帽

(c)

S：表面；I：冰帽；G：地基；W：水层；R：岩石

(d)

S：表面；I：冰帽；W：水；G：地基

图 4.14

（1）考虑某地的一个厚冰帽，该处从地球内部有平均热流流出. 利用上面的数据，计算每年融化的冰层的厚度 d；

（2）现考察一个冰帽，冰帽上表面的倾角为 β，冰帽下的地基的倾角为 α. 该冰帽的横

截面如图 4.14(a)所示.

在 $x=0$ 处,冰帽的垂直厚度为 h_0,因此冰帽的底面和上表面可用方程

$$y_1 = x\tan\alpha;\quad y_2 = h_0 + x\tan\beta$$

描写,求出冰帽底部的压强 p 依赖于水平坐标 x 的表达式.

若地基和冰帽之间的水层保持不动,证明 α 和 β 之间应满足方程 $\tan\beta=S\tan\alpha$,求系数 S 的表达式.

(3) 在水平地面上覆盖有一个大冰帽,原来有均匀的厚度 $D=2.0\text{km}$,若某一时刻在它的内部突然融化了一块冰,形成一个高 $H=1.0\text{km}$,半径 $r=1.0\text{km}$ 的圆锥形的水体,经过冰帽内部一个水圆锥体中心的纵截面如图 4.14(b)所示.问在水圆锥体形成,并达到静力平衡后,冰帽表面的形状如何?

(4) 在一次科学考察中,科学家发现一个火山口状的很深的下陷,在厚度为 2.0km 的冰层上,形成一个顶下的深 $h=100\text{m}$、半径 $r=500\text{m}$ 的圆锥,下陷圆锥形的中心垂直剖面图见图 4.14(c).科学家们认为,最大可能是冰帽下有一座小型的火山爆发,少量的岩浆(熔化的岩石)侵入到冰帽的底部,凝固并冷却,融化了一定体积的冰.

假设冰只是垂直地运动,开始时岩浆温度为 1200℃,是完全熔化的.再假设岩浆入侵的形状为一圆锥,底圆正好在冰帽表面圆锥形下陷的正下方。岩浆上升的时间,相对于过程中的热交换时间是很短的.假定热流基本上是垂直的,所以任何时刻,从冰中融化的体积以圆锥表面为界面,其中心在侵入岩浆中心的正上方.

在这些假定下,冰的融化可分为两步进行:第一步,在岩浆表面的水,压强不平衡,因此流走了,流走的水的温度可假定为 0℃.接着流体静力平衡逐步达到,水就在侵入岩浆的上方积聚而不再流走.

当达到热平衡后,求

(a) 在冰帽下形成的水圆锥体的顶点相对于冰帽原来底部的高度 H;

(b) 侵入岩浆的高度;

(c) 产生的水的总质量 $m_{总}$ 以及流走的水的质量 m'.

解 (1) 由能量守恒得

$$J_Q\cdot t = L_i\rho_i d$$

$t=1$ 年,由此解得

$$d = \frac{J_Q t}{L_i\rho_i} = 6.1\times 10^{-3}\text{m}$$

(2) 设 p_0 为大气压,则在冰帽下深度为 z 处的压强

$$p(z) = \rho_i g z + p_0$$

在冰帽底部有 $z=y_2-y_1=h_0+x(\tan\beta-\tan\alpha)$,所以压强为

$$p(x) = \rho_i g x(\tan\beta-\tan\alpha) + \rho_i g h_0 + p_0$$

对在冰帽基层上保持不动的水,其压强必须满足流体静力学方程,由伯努利方程得

$$p(x) + \rho_W g y_1(x) = \text{常数}$$

该常数可由 $x=0$ 的值 $p(x=0)=\rho_i g h_0+p_0$ 给定,即

$$\rho_i g x(\tan\beta-\tan\alpha) + \rho_i g h_0 + p_0 + \rho_W g x\tan\alpha = \rho_i g h_0 + p_0$$

由此解得

$$\tan\beta = -\frac{\rho_W - \rho_i}{\rho_i}\tan\alpha = -\frac{\Delta\rho}{\rho_i}\tan\alpha$$

其中 $\Delta\rho = \rho_W - \rho_i > 0$，所以

$$S = -\frac{\Delta\rho}{\rho_i} = -\frac{\rho_W - \rho_i}{\rho_i} = -0.091$$

$S<0$，表示地基和冰帽之间的水层不流动时，上表面直线的斜率为负.

（3）由于冰只有垂直运动，可以推出表面的锥状下陷（$S<0$）有与侵入部分相同的半径 $r=1.0\text{km}$. 利用（2）的结果，冰帽表面下陷部分的斜率为 $\tan\beta = S\tan\alpha$，$S = -\frac{\Delta\rho}{\rho_i}$，$\tan\alpha = 1$. 由此得下陷的深度为

$$h = |r\tan\beta| = r\frac{\Delta\rho}{\rho_i}\tan\alpha = \frac{\Delta\rho}{\rho_i}H = 91\text{m}$$

冰帽表面的形状标于图 4.14(d)上.

（4）(a)表面下陷的圆锥体的体积 $V_1 = \frac{1}{3}\pi r^2 h$，由题给出深 $h=100\text{m}$，半径 $r=500\text{m}$. 假设岩浆侵入体的高度为 h_1，水顶端的高度为 H，由（3）的结果仅解得

$$H = \frac{\rho_i}{\Delta\rho}h = 1.105\times10^3\text{m}$$

（b）总的融化的冰的体积为

$$V = V_1 + V_2 = \frac{1}{3}\pi r^2(h+H)$$

冰融化的热量来自岩浆入侵后冷却并凝结时所放出的热量，由能量平衡方程得

$$\frac{1}{3}\pi r^2 h_1\rho_r(C_r\Delta T + L_r) = \frac{1}{3}\pi r^2(h+H)\rho_i L_i$$

由此解得

$$h_1 = \frac{(h+H)\rho_i L_i}{\rho_r(c_r\Delta T + L_r)}$$

式中 $\Delta T = 1200^\circ\text{C}$，$H = 1.105\times10^3\text{m}$，将其他数据代入，得

$$h_1 = 103\text{m}$$

（c）融化的冰的总质量

$$m_{总} = \frac{1}{3}\pi r^2(h+H)\rho_i = 2.89\times10^{11}\text{kg}$$

留在夹层中水的质量

$$m = \frac{1}{3}\pi r^2(H-h_1)\rho_W = 2.62\times10^{11}\text{kg}$$

所以流走的水的质量

$$m' = m_{总} - m = 2.7\times10^{10}\text{kg}$$

第五章　非平衡态热力学

5.1　长度为 L 的试管盛有糖溶液，$t=0$ 时刻浓度由下式给出(图 5.1)：

$$n(x,0)=n_0+n_1\left\{\cos\frac{\pi x}{L}+\frac{1}{9}\cos\frac{3\pi x}{L}+\frac{1}{25}\cos\frac{5\pi x}{L}\right\}$$

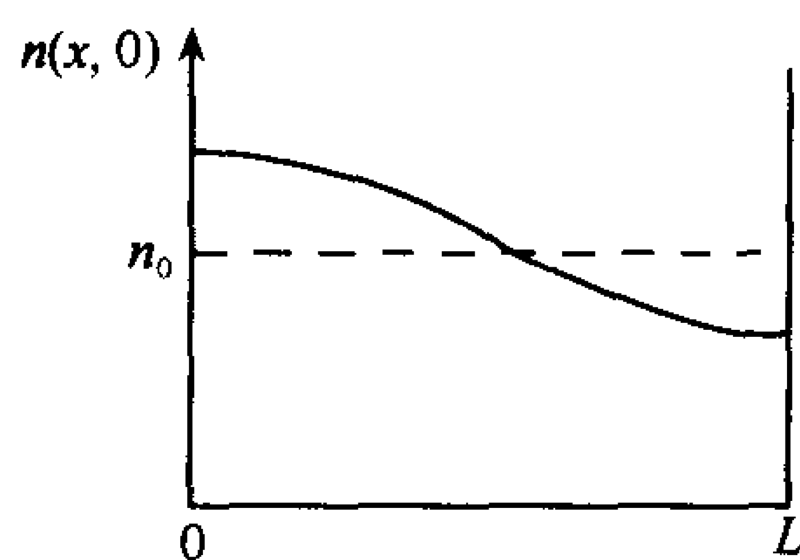


图 5.1

假设 $n(x,t)$ 遵从一维扩散方程，扩散系数为 D.

(1)写出 $n(x,t)$ 的扩散方程；

(2)对 $t>0$，计算 $n(x,t)$.

解　(1)$n(x,t)$ 遵循的扩散方程为

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t}=D\frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2}$$

由于试管两端无粒子流，所以 $n(x,t)$ 的边界条件和初始条件分别为：

$$\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)\Bigg|_{x=0}=\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)\Bigg|_{x=L}=0$$

$$n(x,0)=n_0+n_1\left[\cos\frac{\pi x}{L}+\frac{1}{9}\cos\frac{3\pi x}{L}+\frac{1}{25}\cos\frac{5\pi x}{L}\right]$$

(2) 令 $n(x,t)=X(x)T(t)$，得

$$X''(x)+\lambda X(x)=0,\quad X'(0)=X'(L)=0$$

$$T'(t)+D\lambda T(t)=0,\quad \lambda\neq 0$$

这样有 $\lambda=\lambda_k=(k\pi/L)^2$，$k=1,2,3,\cdots$，其满足边界条件的解为

$$n(x,t)=C_0+\sum_{k=1}^{\infty}C_k e^{-D\left(\frac{k\pi}{L}\right)^2 t}\cos\frac{k\pi}{L}x$$

系数 C_k 由 $t=0$ 时初始浓度 $n(x,0)$ 的表达式中得到，最后有

$$n(x,t)=n_0+n_1 e^{-D\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 t}\left[\cos\frac{\pi x}{L}+\frac{1}{9}e^{-8D\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 t}\cos\frac{3\pi x}{L}+\frac{1}{25}e^{-24D\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 t}\cos\frac{5\pi x}{L}\right]$$

5.2　扩散的一个简化的模型可由一维晶格来构成，晶格间距为 a，一个杂质原子在晶格中做随机游动，在时间间隔 τ 内从一个格点跳跃到邻近的另一个格点.

(1) 在大 N 极限下，求杂质原子经 N 次跳跃以后，从它的出发点算起移动过距离为 d 的概率；

(2) 扩散系数 D 由微分方程

$$D\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}=\frac{\partial f}{\partial t}$$

定义，其中 f 是杂质的浓度. 求在上述模型中 D 的表达式.

解　(1)设一个杂质原子在 N 次跳跃中，有 n_+ 次向右跳跃，n_- 次向左跳跃，因此杂质原子移动过的距离 d 为

$$d=(n_+-n_-)a=sa$$

式中 $s=n_+-n_-$，$N=n_++n_-$. 由于杂质原子向右或向左跳跃具有相等的概率，均为$\frac{1}{2}$，因此一个杂质原子在总数为 N 次跳跃中有 n_+次向右，n_-次向左跳跃的概率 $p(n_+)$为

$$p(n_+)=C_N^{n_+}\left(\frac{1}{2}\right)^N=\frac{N!}{n_+!n_-!}\left(\frac{1}{2}\right)^N$$

在 N 很大的极限情形下，n_+和 n_-也很大，此时可利用斯特令近似公式

$$\ln n!=n\ln n-n$$

当 $n\gg1$ 时，$p(n_+)$取对数

$$\ln p(n_+)=\ln N!-\ln n_+!-\ln n_-!-N\ln 2\approx N\ln\frac{N}{2}-n_+\ln n_+-n_-\ln n_-$$

$$=-n_+\ln\frac{2n_+}{N}-n_-\ln\frac{2n_-}{N}$$

把 $n_+=\frac{N+s}{2}$，$n_-=\frac{N-s}{2}$代入，得

$$\ln p(s)=-\frac{N+s}{2}\ln\left(1+\frac{s}{N}\right)-\frac{N-s}{2}\ln\left(1-\frac{s}{N}\right)$$

由于 $p(n_+)\approx C_N^{n_+}$，当 N 很大时，$p(n_+)$在 $n_+=\frac{N}{2}$处，有一个很尖锐的峰，也即对 $p(s)$的贡献主要来自 $s=0$ 附近，利用展开式

$$\ln(1+x)=x-\frac{1}{2}x^2+\cdots$$

得到

$$\ln p(s)=-\frac{s^2}{2N}+o\left(\frac{s^4}{N^3}\right)$$

略去小量 $o\left(\frac{s^4}{N^3}\right)$，即得

$$p(s)=e^{-\frac{s^2}{2N}}$$

令 $x=sa$，将变量从 s 转变到 x，x 即为杂质原子移动的距离，则

$$p(x)=\frac{1}{a\sqrt{2N\pi}}e^{-x^2/2Na^2}$$

其中

$$\int_{-\infty}^{\infty}p(x)\mathrm{d}x=1$$

也即 $p(x)$为归一化的概率分布函数，这是一个中心在 $x=0$，且具有标准偏差为$\sqrt{N}a$ 的高斯分布.

由于 $t=N\tau$，因此可以用 t/τ 代替 N，消去跳跃次数 N，得到杂质原子在时刻 t，处于 x 位置的概率分布函数

$$p(x,t)=\sqrt{\frac{\tau}{2\pi a^2t}}e^{-x^2\tau/2a^2t}$$

(2) 现在来建立 $p(x,t)$和杂质在晶体中的浓度 $f(x,t)$之间的联系. 设想晶格中有 M

个杂质原子，在初始时刻 $t=0$ 时，它们分别处于 $x_0^1, x_0^2, \cdots, x_0^M$，则 $f(x,t)$ 可表示为

$$f(x,t) = \sum_{i=1}^{M} p(x - x_0^i, t)$$

对于很大的 N，$f(x,t)$ 是实际的杂质浓度. 因为 $f(x,t)$ 是概率分布函数之和，而扩散方程是线性的，若 $p(x,t)$ 为扩散方程解，则 $f(x,t)$ 也是方程的解，把 $p(x,t)$ 代入扩散方程

$$D\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = \frac{\partial p}{\partial t}$$

即可求得 D 的表达式

$$D = a^2/2\tau$$

我们还可以直接求扩散方程的解 $f(x,t)$. 设 $t=0$ 时杂质原子在 x_0 处，该原子在 $t>0$ 时，在 x 处的浓度分布函数 $f_1(x,t)$ 满足方程

$$\begin{cases} D\dfrac{\partial^2 f_1}{\partial x^2} = \dfrac{\partial f_1}{\partial t} \\ f_1(x, t=0) = \delta(x - x_0) \end{cases}$$

对 $f_1(x,t)$ 作傅里叶变换

$$\overline{f}_1(k,t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f_1(x,t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\mathrm{d}x$$

则 $\overline{f}_1$ 满足方程

$$\begin{cases} -Dk^2\overline{f}_1 = \dfrac{\mathrm{d}\overline{f}_1}{\mathrm{d}t} \\ \overline{f}_1(k,0) = \dfrac{1}{2\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx_0} \end{cases}$$

由此解得

$$\overline{f}_1(k,t) = \frac{1}{2\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx_0 - k^2Dt}$$

作逆变换得

$$f_1(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty}\overline{f}_1(k,t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}\mathrm{d}k = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-k^2Dt - \mathrm{i}k(x-x_0)}\mathrm{d}k = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right]$$

$f_1(x,t)$ 是归一化的，即

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_1(x,t)\mathrm{d}x = 1$$

把 $f_1(x,t)$ 与(1)中的 $p(x,t)$ 比较可得

$$D = a^2/2\tau$$

如果 M 个杂质原子在 $t=0$ 初始时刻时初始位置为 $x_1^0, x_2^0, \cdots, x_M^0$，时在 t 时刻在 x 位置的杂质浓度由解的迭加原理得

$$f(x,t) = \sum_{i=1}^{M} f_i(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\sum_{i=1}^{M}\exp\left[-\frac{(x-x_0^i)^2}{4Dt}\right]$$

5.3　两个体积为 V 的容器用一长为 L 的细管连接，管的横截面积为 A，且 $LA \ll V$. 开始时，一个容器内装有分压为 p_0 的 CO 和分压为 $p-p_0$ 的 N_2 混合气体，而另一容器装有压强为 p 的 N_2 气，两个容器的温度均为 T，CO 扩散到 N_2 或 N_2 扩散到 CO 的扩散系

数均为 D. 试计算在第一个容器中的 CO 的分压作为时间的函数.

解　设在 t 时刻在第一个容器和在第二个容器中的 CO 的浓度分别为 $n_1(t)$和 $n_2(t)$，则由扩散的斐克定律得单位时间内从第一个容器流到第二个容器中的净的 CO 分子数为

$$I = D\frac{n_1 - n_2}{L}A$$

I 也就是在单位时间内第一个容器中 CO 分子数的减少，即

$$I = -V\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t}$$

设开始时第一个容器内 CO 的数密度为 n_0，则由 CO 分子数守恒得 $n_1+n_2=n_0$，故有 $n_1(t)$ 的微分方程

$$\begin{cases}\dfrac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} = -\dfrac{2DA}{LV}n_1 + \dfrac{DA}{LV}n_0 \\ n_1(0) = n_0\end{cases}$$

由此解得

$$n_1(t) = \frac{n_0}{2}\left[1 + \exp\left(-\frac{2DA}{LV}t\right)\right]$$

由理想气体的状态方程

$$p = nkT$$

得第一个容器内 CO 的分压为

$$p_1(t) = \frac{p_0}{2}\left[1 + \exp\left(-\frac{2DA}{LV}t\right)\right]$$

由于在扩散时，两边容器内混合气体的压强保持不变，所以第一个容器内 N_2 的分压为

$$p_1'(t) = p - p_1(t) = p - \frac{p_0}{2}\left[1 + \exp\left(-\frac{2DA}{LV}t\right)\right]$$

当 $t\to\infty$时，两容器内的 CO 分压 $p_1=p_2$，N_2 的分压 $p_1'=p_2'$，即

$$p_1 = p_2 = \frac{p_0}{2}$$

$$p_1' = p_2' = p - \frac{p_0}{2}$$

这正是我们所期待的.

5.4　通常在空气的对流层(距地面高度 0～12km)温度随高度的增加而减小，而在其上的平流层里(12～50km)温度随高度的增高而增加.

(1) 平流层中气温随高度的增加而升高的原因是什么？

(2) 平流层在对流层之上完全包围着地球，平流层中这样的温度分布是如何保持不变状态的？

(3) 在对流层顶发射的声波能够在原高度传播很远，声波的强度依$\frac{1}{R}$衰减，试解释之(R 是沿对流层顶传播的距离).

解　(1) 这是因为平流层中臭氧吸收太阳的紫外辐射随高度的增加而增加的缘故.

(2) 平流层中的臭氧吸收太阳的紫外辐射，而其中的 CO_2 则不断发射红外光，两者造

成能量收支的平衡.

(3) 声波在冷暖空气中的传播会发生折射，传播方向总是偏向低温区. 在对流层顶，无论高度增加还是降低，温度都是上升的，因而这种温度分布使声波能够保持在对流层顶的高度传播. 此时声波在对流层顶的球面内以环形波传播，故强度随$\frac{1}{R}$而减小.

5.5 选择最佳数值. 因为一昼夜气温的变化在花岗岩地面下 10cm 已不明显，所以花岗岩的热导率应为

$$5\times(10^{-3},10^{-1},10^{2},10^{5})\text{cal}/(\text{s}\cdot\text{cm}\cdot{}^\circ\text{C})$$

解 设花岗岩地面以下 10cm 温度总保持在日平均气温 T_0℃. 考虑白天日照最强时的情形. 此时地表面温度 T_1℃，一般地 $T_1\sim T_0+10$℃，太阳辐射到地球的热能将由地面传到地下. 已知太阳到地球的辐射强度为

$$Q=1400\text{W/m}^2\approx 3.3\times10^{-2}\text{cal}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$$

假设 Q 被地球全部吸收，则根据 Fourier 热传导定律有

$$\begin{aligned}\kappa&=Q\cdot\frac{\Delta x}{\Delta T}=Q\cdot\frac{\Delta x}{T_1-T_0}\approx 3.3\times10^{-2}\text{cal}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)\times\frac{10\text{cm}}{10^\circ\text{C}}\\&=3.3\times10^{-2}\text{cal}/(\text{s}\cdot\text{cm}\cdot{}^\circ\text{C})\end{aligned}$$

式中，κ 为热导率. 如果考虑地面的反射，κ 的数值将小于上述所得. 因此我们应选 5×10^{-3}cal/(s · cm · ℃)为答案.

5.6 由于周围空气的对流导致传入及传出某垂直表面(如窗玻璃)的热为 $0.4\times10^{-4}(\Delta t)^{5/4}$cal/(s · cm²)，这里 Δt 为表面与空气的温度差. 如果室内空气的温度为 25℃，而室外空气的温度为−15℃. 问房内玻璃窗的内表面温度是多少? 已知窗玻璃的厚度为 2mm，热导率为 2×10^{-3}cal/(s · cm · ℃)，并假定由辐射而产生的热传递可忽略.

解 考虑 1cm² 的面积，设内外表面的温度分别为 t_1℃及 t_2℃，则有

$$0.4\times10^{-4}(t_2+15)^{5/4}=2\times10^{-3}\times\frac{1}{0.2}(t_1-t_2)=0.4\times10^{-4}(25-t_1)^{5/4}$$

由此可得

$$t_2=10-t_1$$

代入上式，得

$$t_1=5+0.002(25-t_1)^{5/4}$$

用迭代法可解得

$$t_1\approx 5.084^\circ\text{C}$$

5.7 湖面上的水和空气在稍高于冰点的温度处于热平衡. 空气温度突然降低 ΔT 度. 用单位体积的潜热 L/V 和冰的热导率 Λ 表示出作为时间函数的湖面上冰的厚度. 假设 ΔT 足够小，故冰的比热可忽略.

解 考虑湖面上任一块面积 ΔS. 设冰的厚度为 $h(t)$. 冰下体积 $\Delta S\text{d}h$ 中的水在时间 $\text{d}t$ 内向空气放出热量 $\Delta S\text{d}h\,\frac{L}{V}$而变成冰，因而

$$\Delta S\text{d}h\cdot\frac{L}{V}=\Lambda\frac{\Delta T}{h}\Delta S\text{d}t$$

$$hdh = \frac{\Lambda\Delta T}{(L/V)}dt$$

积分得冰的厚度为

$$h(t) = \left[\frac{2\Lambda\Delta Tt}{(L/V)}\right]^{1/2}$$

5.8 已知池中水面上结了厚为 1cm 的冰层，冰上面的空气的温度为 -20℃. 冰的热导率 $\kappa=2.092$J/(m·s·K)，结冰时的潜热 $l=3.349\times10^5$J/kg，水的密度 $\rho=10^3$kg/m^3. 试求

（1）开始时冰层厚度增加的速率；

（2）冰层的厚度增加一倍所需的时间.

解 在冰层上取一底面积为 ΔA 的竖直冰柱，x 轴的原点在水面上垂直向下，如图 5.2 所示.

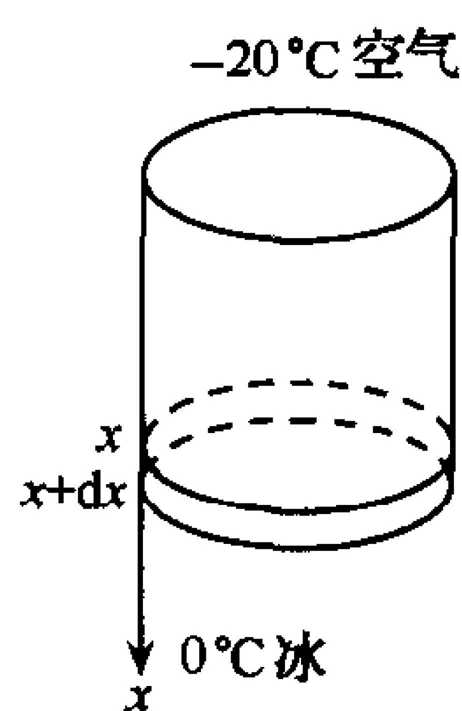


图 5.2

设在 t 时刻，冰的厚度为 x，在 $t+dt$ 时，冰的厚度增至 $x+dx$，由于热传导，冰失去的热量 dQ 由傅里叶定律给出

$$dQ = \kappa\frac{dT}{dx}\Delta Adt$$

式中温度梯度$\frac{dT}{dx}=\frac{20}{x}$. 由于厚为 d$x$ 的 0℃的一层水结成 0℃的冰而放出的潜热 dQ' 为

$$dQ' = L\rho\Delta Adx$$

平衡时 dQ=dQ'，由此得 $x(t)$满足的方程为

$$\frac{dx}{dt} = \frac{20\kappa}{L\rho x}$$

（1）当 $t=0$ 时，$x=x_0=1$cm，冰层增加的速率为

$$\left.\frac{dx}{dt}\right|_{t=0} = \frac{20\kappa}{l\rho x_0} = 1.25\times10^{-5}\text{m/s}$$

（2）由方程

$$xdx = \frac{20\kappa}{l\rho}dt$$

积分得

$$x^2 - x_0^2 = \frac{40\kappa}{l\rho}t$$

冰层厚度增加一倍，$x=2x_0=2$cm，所需的时间

$$t = \frac{3x_0^2l\rho}{40\kappa} = 1.2\times10^3\text{s} = 20\text{min}$$

5.9 一个由岩石构成的球形黑体小行星，远离太阳系，这样太阳辐射对它没有什么影响. 由于放射性元素的缘故，行星内部有恒定的热产生率 $\dot{q}=3\times10^{-14}$cal/(g·s)，岩石的密度是 $\rho=3.5$g/cm^3，导热率 $\kappa=5\times10^{-3}$cal/(cm·s·℃). 行星半径 $R=100$km，求行星中心温度和表面温度. 假设已经建立了稳定的温度场.

解 表面温度满足

$$4\pi R^2 \cdot \sigma T_s^4 = Q = \frac{4\pi R^3}{3}\rho \dot{q}$$

故

$$T_s = \sqrt[4]{\frac{R\rho \dot{q}}{3\sigma}} = 22.5\text{K}$$

行星内部的热传导方程为

$$\nabla \cdot (-\kappa \nabla T) = \dot{q}\,\rho$$

取球坐标，则有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2 \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}\right) = -\frac{\rho \dot{q} r^2}{\kappa}$$

解的边界条件为

$$T(R) = T_s, \quad 4\pi R^2 \kappa \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}\bigg|_{r=R} = -\frac{4\pi R^3}{3}\rho \dot{q}$$

解之得

$$T = -\frac{\dot{q}\rho}{6\kappa}(r^2 - R^2) + T_s$$

中心温度

$$T_c = \frac{\dot{q}\rho}{6\kappa}R^2 + T_s = 372\text{K}$$

5.10　一个均匀非金属环形圆柱的内半径为 r_1，外半径为 r_2，长度为 l_0（图 5.3），它的内外表面的温度分别保持为 100℃及 0℃.

（1）它的内部温度分布是什么？热量损失率为多大？

（2）如果将它放置在绝热的房间里，然后达到平衡，问它的熵是增加、减少还是保持不变.

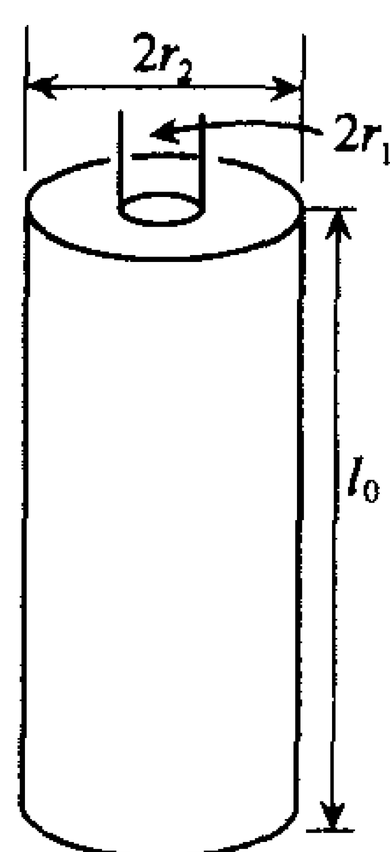


图 5.3

解　（1）因为材料均匀，我们可以假定热导率也均匀，根据公式

$$\mathrm{d}Q = -\kappa \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}\mathrm{d}S\mathrm{d}t$$

及 $\mathrm{d}S = 2\pi l_0 \mathrm{d}r$，得

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = -\kappa \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r} \cdot 2\pi l_0 r$$

$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}$将与 r 无关，因而有

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r} = \frac{A}{r}$$

解之得

$$T(r) = A\ln r + B$$

由边界条件可得

$$A = \frac{T_2 - T_1}{\ln \frac{r_2}{r_1}}, \quad B = \frac{T_1 \ln r_2 - T_2 \ln r_1}{\ln \frac{r_2}{r_1}}$$

式中，$T_1=373\text{K}$，$T_2=273\text{K}$. 最后有

$$T(r)=\frac{1}{\ln r_1-\ln r_2}[(T_1-T_2)\ln r+T_2\ln r_1-T_1\ln r_2]$$

热量损失率为

$$\left|\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}\right|=\kappa\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}2\pi rl_0=2\pi\kappa(T_1-T_2)l_0/\ln\frac{r_2}{r_1}$$

(2) 这是不可逆绝热过程，熵增加.

5.11 导热材料中有热流时，就会有熵增. 对于给定导热系数 κ 和给定温度梯度的导热材料，求局部熵产生率.

解 在导热材料内部，若不计体膨胀，则 $\mathrm{d}u=T\mathrm{d}s$，式中，u 与 s 分别为内能密度及熵密度. 另一方面，能量方程可写成

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}+\nabla\cdot\boldsymbol{q}=0$$

式中 $\boldsymbol{q}$ 为热流密度于是

$$\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}=-\frac{1}{T}\nabla\cdot\boldsymbol{q}=-\nabla\cdot\left(\frac{\boldsymbol{q}}{T}\right)+\boldsymbol{q}\cdot\nabla\left(\frac{1}{T}\right)$$

其中$\frac{\boldsymbol{q}}{T}$是熵流，而 $\boldsymbol{q}\cdot\nabla\left(\frac{1}{T}\right)$ 是由温度不均匀性引起的不可逆熵增，这样局部熵产生率为

$$\Theta=\boldsymbol{q}\cdot\nabla\left(\frac{1}{T}\right)=-\frac{\nabla T}{T^2}\cdot\boldsymbol{q}$$

又由傅里叶传热定律 $\boldsymbol{q}=-\kappa\nabla T$，得

$$\Theta=\kappa\left(\frac{\nabla T}{T}\right)^2$$

5.12 一根直的铜棒，长 $l=10\text{cm}$，横截面积 $A=5\text{cm}^2$，上端与沸腾的水连接，下端与融化的冰连接，如图 5.4 所示，周围大气为 1atm，铜的热导率 $\kappa=90\text{cal/K}\cdot\text{m}\cdot\text{s}$，若把此体系看作孤立系，试计算

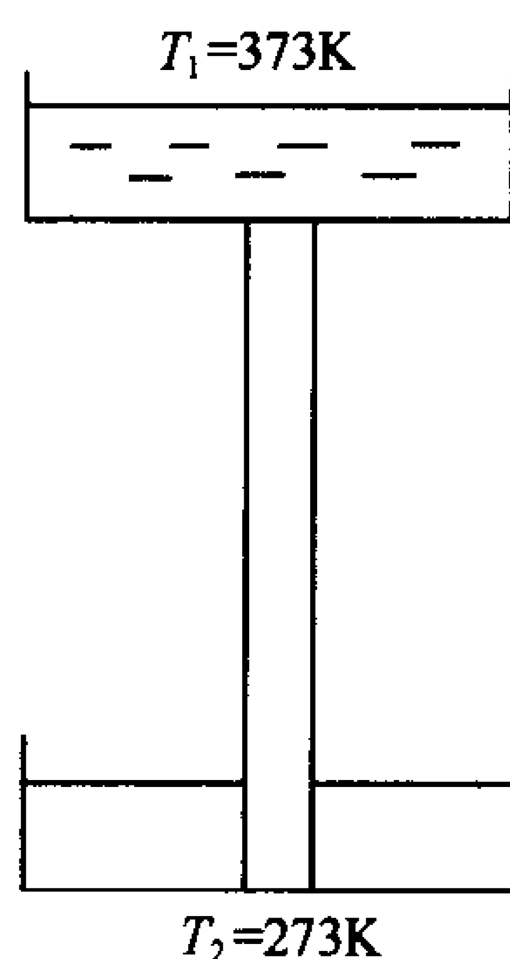


图 5.4

(1) 体系熵增加的速率；

(2) 冰融化的速率.

解 (1) 当体系达到稳定态时，棒的温度梯度为

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}=\frac{1}{l}(T_1-T_2)$$

单位时间内流过棒的热量由傅里叶定律给出

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}=\kappa\frac{A}{l}(T_1-T_2)$$

体系的熵变

$$\mathrm{d}S=\mathrm{d}S_1+\mathrm{d}S_2+\mathrm{d}S_{\text{棒}}$$

当达到稳定态时，棒的状态不变，$\mathrm{d}S_{\text{棒}}=0$，两端热源的熵变分别为

$$\mathrm{d}S_1=-\frac{\mathrm{d}Q}{T_1},\quad \mathrm{d}S_2=\frac{\mathrm{d}Q}{T_2}$$

所以单位时间内体系的熵的增加率为

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)=\kappa\frac{A}{l}\frac{(T_1-T_2)^2}{T_1T_2}=0.044(\mathrm{cal/K\cdot s})$$

(2) 冰的熔解热 $L=3.34\times10^5\mathrm{J/kg}=80\mathrm{kcal/kg}$，在单位时间内从上端(沸水)流入下端冰水混合物的热量为

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}=\kappa\frac{A}{l}(T_1-T_2)$$

此热量使冰融化，所以下端冰融化的速率为

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{L}\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}=\kappa\frac{A(T_1-T_2)}{Ll}=5.6\times10^{-4}\mathrm{kg/s}$$

5.13　一个半径为 20cm 的铁球被整体加热到 100℃，然后让它的表面保持在恒温 0℃，求在冷却开始 15min 后球中心的温度. 已知热导率与单位体积的比热之比在 cgs 单位制中 $\kappa/\rho c=0.185\mathrm{cm^2/s}$.

解　设在 t 时刻在球内 $\boldsymbol{r}$ 处的温度为 $T(t,\boldsymbol{r})$，T 满足热传导方程及初始和边界条件

$$\begin{cases}\nabla^2T-\dfrac{c\rho}{\kappa}\dfrac{\partial T}{\partial t}=0, & t>0,r<R\\ T(0,\boldsymbol{r})=100℃ \\ T(t,\boldsymbol{R})=0℃\end{cases}$$

由于 T 具有球对称性，故

$$T(t,\boldsymbol{r})=u(r)v(t)=\frac{f(r)}{r}v(t)$$

由分离变量法可得

$$\begin{cases}\dfrac{1}{f}\dfrac{\mathrm{d}^2f}{\mathrm{d}r^2}=-\lambda^2\\ f(R)=0, \quad \lim\limits_{r\to0}\dfrac{f(r)}{r}\ \text{有限}\end{cases}$$

及

$$\frac{1}{v}\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}=-\lambda^2a$$

式中 $a=\dfrac{\kappa}{c\rho}$，由此解得

$$f_n(r)=\sin\lambda_nr,\qquad \lambda_n=\frac{n\pi}{R},\qquad n=1,2,\cdots$$

$$v_n(t)=A_n\mathrm{e}^{-\lambda_n^2at}$$

由迭加原理得解

$$T(t,\boldsymbol{r})=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{f_n(\boldsymbol{r})}{r}v_n(t)=\sum_{n=1}^{\infty}A_n\mathrm{e}^{-\lambda_n^2at}\frac{\sin\lambda_nr}{r}$$

展开系数由初始条件

$$T(0,\boldsymbol{r})=T_0=100℃,\qquad r<R$$

确定，即

$$\sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin\lambda_n r = T_0 r$$

利用三角函数的正交关系

$$\int_0^R \sin\lambda_n r \sin\lambda_m r \mathrm{d}r = \frac{R}{2}\delta_{nm}$$

可解得

$$A_n = \frac{2}{R}T_0\int_0^R r\sin\lambda_n r\mathrm{d}r = (-1)^{n+1}\frac{2T_0}{\lambda_n} = (-1)^{n+1}\frac{2T_0 R}{n\pi}$$

代入 $T(t,\boldsymbol{r})$ 表达式最后得解

$$T(t,\boldsymbol{r}) = \frac{2T_0R}{\pi r}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^{n+1}}{n}\exp\left(-\frac{n^2\pi^2}{R^2}at\right)\sin\frac{n\pi r}{R}$$

在球心处 $r=0$

$$T(t,0) = 2T_0\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}\exp\left(-\frac{n^2\pi^2}{R^2}at\right)$$

取 $t=15\text{min}$，$\frac{\pi^2 at}{R^2}=4.1$，由于指数因子随 n^2 的增加很快趋于 0，故在 $T(t,0)$ 中只需取 $n=1$ 的首项

$$T(t=15\text{min},0) \approx 2T_0\exp\left(-\frac{\pi^2}{R^2}at\right) = 3.3℃$$

5.14　一个半径为 R 的球浸在温度为 T_0 的无界液体中，在 $t=0$ 时，球的温度为 T_1，$T_1>T_0$，并且此后保持在这一温度．液体的热导率为 κ，比热容为 c，密度为 ρ．

(1) 试用一个定积分来表示在任何 $t>0$ 的时刻球外任何一点的温度；

(2) 求出 $t\to\infty$ 时极限温度分布的显示表达式．

解　(1) 这是一个热传导问题，温度 $T(\boldsymbol{r},t)$ 满足如下的热传导方程及初始、边界条件

$$\begin{cases}\nabla^2 T - \dfrac{1}{a^2}\dfrac{\partial T}{\partial t} = 0, & r>R\\ T(r>R,t=0) = T_0 \\ T(R,t\geqslant 0) = T_1\end{cases}$$

其中 $a^2=\kappa/\rho c$，由于边界和初始条件的球对称，所以 T 只是球半径 r 的函数，与方位角无关．$\nabla^2 T=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial T}{\partial r}\right)$．令解 T 写成

$$T(r,t) = T_0 + \frac{R}{r}\Theta(r,t)$$

代入，得 Θ 满足的方程为

$$\begin{cases}\dfrac{\partial^2\Theta}{\partial r^2} - \dfrac{1}{a^2}\dfrac{\partial\Theta}{\partial t} = 0, & r>R\\ \Theta(R,t\geqslant 0) = T_1 - T_0, & \Theta(r>R,t=0) = 0\end{cases} \tag{1}$$

利用定义在区域 r 和 $r'>R$ 的格林函数 $G(r,t|r',t')$，它满足方程

$$\frac{\partial^2 G}{\partial r'^2} + \frac{1}{a^2}\frac{\partial G}{\partial t'} = -\delta(r-r')\delta(t-t') \tag{2}$$

$$G(r,t|r',t') = 0, \qquad 当\ t'>t \tag{3}$$

$$G(r,t|R,t')=0 \tag{4}$$

用 $\Theta(r',t')$ 乘式(2)的两边，并对 r' 和 t' 积分，得

$$\int_0^\infty\int_R^\infty \Theta(r',t')\left(\frac{\partial^2 G}{\partial r'^2}+\frac{1}{a^2}\frac{\partial G}{\partial t'}\right)\mathrm{d}r'\mathrm{d}t'=-\Theta(r,t) \tag{5}$$

由于

$$\begin{aligned}\int_R^\infty \Theta(r',t')\frac{\partial^2 G}{\partial r'^2}\mathrm{d}r' &= \Theta(r',t')\frac{\partial G}{\partial r'}\bigg|_R^\infty-\int_R^\infty\frac{\partial\Theta}{\partial r'}\frac{\partial G}{\partial r'}\mathrm{d}r'\\ &=-\Theta(R,t')\frac{\partial G}{\partial r'}\bigg|_R-G\frac{\partial\Theta}{\partial r'}\bigg|_R^\infty+\int_R^\infty G\frac{\partial^2\Theta}{\partial r'^2}\mathrm{d}r'\\ &=-\Theta(R,t')\frac{\partial G}{\partial r'}\bigg|_R+\int_R^\infty G\frac{\partial^2\Theta}{\partial r'^2}\mathrm{d}r'\end{aligned}$$

和

$$\int_0^\infty \Theta(r',t')\frac{\partial G}{\partial t'}\mathrm{d}t'=\Theta(r',t')G\bigg|_{t'=0}^\infty-\int_0^\infty G\frac{\partial\Theta}{\partial t'}\mathrm{d}t'=-\int_0^\infty G\frac{\partial\Theta}{\partial t'}\mathrm{d}t'$$

代入式(5)，得

$$-\int_0^\infty \Theta(R,t')\frac{\partial G(r,t|R,t')}{\partial R}\mathrm{d}t'+\int_0^\infty\int_R^\infty G\left(\frac{\partial^2\Theta}{\partial r'^2}-\frac{1}{a^2}\frac{\partial\Theta}{\partial t'}\right)\mathrm{d}r'\mathrm{d}t'=-\Theta(r,t)$$

由式(1)知，上式的左边第 2 项为 0，故得

$$\Theta(r,t)=\int_0^\infty \mathrm{d}t'\Theta(R,t')\frac{\partial G(r,t|R,t')}{\partial R} \tag{6}$$

为了计算 G，先考虑满足方程(2)和(3)所确定的函数 G_0，G_0 作傅里叶展开

$$G_0(r-r',t-t')=\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}k f(k,t-t')\mathrm{e}^{\mathrm{i}k(r-r')}$$

代入方程(2)，得

$$k^2 f+\frac{1}{a^2}\frac{\partial f}{\partial t}=\frac{\delta(t-t')}{2\pi}$$

f 的齐次方程 $k^2f+\frac{1}{a^2}\frac{\partial f}{\partial t}=0$ 的解

$$f_1=A\mathrm{e}^{-k^2a^2(t-t')}$$

设 f 的非齐次方程解为

$$f(k,t-t')=u(t-t')\mathrm{e}^{-k^2a^2(t-t')}$$

代入 f 的方程，得

$$\frac{\partial u}{\partial t}=\frac{a^2}{2\pi}\delta(t-t')$$

由此得

$$u(t-t')=\frac{a^2}{2\pi}\theta(t-t')$$

其中

$$\theta(t-t')=\begin{cases}1, & 当\ t>t'\\ 0, & 当\ t<t'\end{cases}$$

所以解

$$f(k,t-t')=\frac{a^2}{2\pi}\theta(t-t')\mathrm{e}^{-k^2a^2(t-t')}$$

而且

$$G_0(r-r',t-t')=\frac{a^2}{2\pi}\theta(t-t')\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}k\mathrm{e}^{-k^2a^2(t-t')+\mathrm{i}k(r-r')}=\frac{a\theta(t-t')\mathrm{e}^{-(r-r')^2/4a^2(t-t')}}{\sqrt{4\pi(t-t')}}$$

G_0 不满足式(4)，但如果取(静电镜像法)

$$G=G_0(r-r',t-t')-G_0(2R-r-r',t-t')$$

则 G 在 $r,r'>R$ 区域内满足方程(2)～(4). 由于

$$\frac{\partial G_0}{\partial r'}=\frac{(r-r')\theta(t-t')}{4a\sqrt{\pi}(t-t')^{3/2}}\mathrm{e}^{-(r-r')^2/4a^2(t-t')}$$

则有

$$\frac{\partial G(r,t|R,t')}{\partial R}=\frac{(r-R)\theta(t-t')}{2a\sqrt{\pi}(t-t')^{3/2}}\exp\left[-\frac{(r-R)^2}{4a^2(t-t')}\right]$$

代入式(6)，得

$$\Theta(r,t)=\int_0^{\infty}\mathrm{d}t'\Theta(R,t')\frac{\partial G}{\partial R}=\frac{(T_1-T_0)(r-R)}{2a\sqrt{\pi}}\int_0^t\mathrm{d}t'\frac{\mathrm{e}^{-(r-R)^2/4a^2(t-t')}}{(t-t')^{3/2}}$$

温度 $T(r,t)$ 为

$$T(r,t)=T_0+\frac{R(T_1-T_0)(r-R)}{2ar\sqrt{\pi}}\int_0^t\mathrm{d}t'\frac{\mathrm{e}^{-(r-R)^2/4a^2(t-t')}}{(t-t')^{3/2}}$$

若令

$$x^2=\frac{(r-R)^2}{4a^2(t-t')}$$

则得

$$T(r,t)=T_0+\frac{2R(T_1-T_0)}{r\sqrt{\pi}}\int_{(r-R)/2a\sqrt{t}}^{\infty}\mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x \tag{7}$$

(2) 当 $t\to\infty$ 极限下，式(7)积分

$$\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x=\frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

则有

$$T(r,t\to\infty)=T_0+(T_1-T_0)\frac{R}{r}$$

所以 $T(R,\infty)=T_1$，$T(\infty,\infty)=T_0$. 这正是我们所期待的稳定解的边界条件.

5.15　一房子的墙由水泥、砖和木板三种材料连成的平行层组成，各层的厚度分别为 2cm、23cm 和 1cm，它们的导热系数分别为 0.29W/m·℃，2.5W/m·℃和 0.17W/m·℃. 如果室内空气温度为 20℃，室外大气温度为−5℃，求每分钟通过每平方米的热量为多少？

解　设水泥与砖和砖与木板交界面上的温度分别为 θ 和 θ'，室温 $t_2=20$℃，大气温度

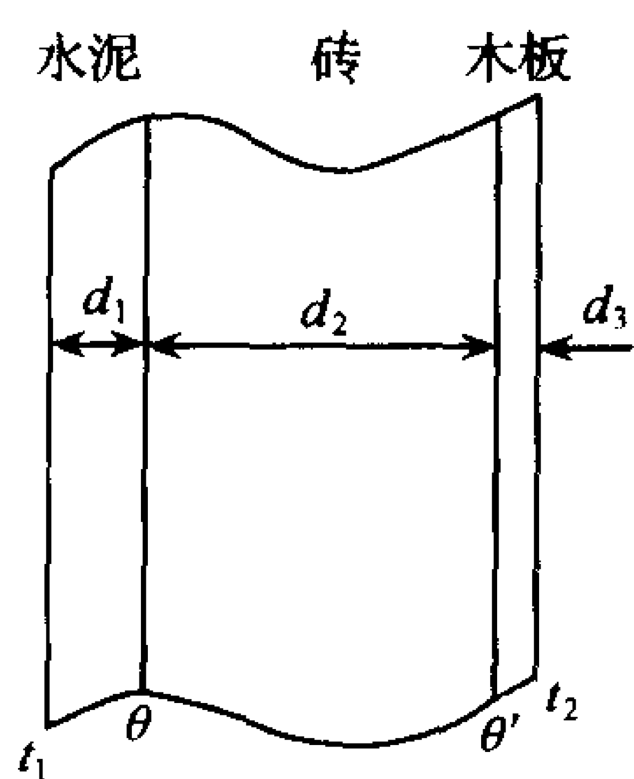


图 5.5

$t_1=-5$℃，墙的剖面的示意图表示在图 5.5.

由热量传递的连续性知，通过垂直墙面的热流 q（即单位时间内垂直通过墙面的热量）处处相等. 由热传导的傅里叶定律得

$$\boldsymbol{q}=-\kappa\nabla T$$

因此，对水泥、砖和木板三层分别有

$$q=\kappa_1\frac{\theta-t_1}{d_1}$$

$$q=\kappa_2\frac{\theta'-\theta}{d_2}$$

$$q=\kappa_3\frac{t_2-\theta'}{d_3}$$

或

$$\theta-t_1=q\frac{d_1}{\kappa_1}$$

$$\theta'-\theta=q\frac{d_2}{\kappa_2}$$

$$t_2-\theta'=q\frac{d_3}{\kappa_3}$$

三式相加，得

$$t_2-t_1=q\left(\frac{d_1}{\kappa_1}+\frac{d_2}{\kappa_2}+\frac{d_3}{\kappa_3}\right)$$

由此解得

$$q=(t_2-t_1)\left(\frac{d_1}{\kappa_1}+\frac{d_2}{\kappa_2}+\frac{d_3}{\kappa_3}\right)^{-1}=114\mathrm{W/m^2}=6.82\times10^3\mathrm{J/m^2\cdot min}$$

即每分钟通过每平方米的墙面流出的热量为 6.82×10^3J.

5.16 (1) 不计黏性和热传导，流体中的微扰动以未受衰减的声波形式传播. 已知 $p=p(\rho,S)$，其中 p 为压力，ρ 为密度，S 为熵，求声速表达式；

(2) 作为这种流体的一个例子，考虑自旋$\frac{1}{2}$，质量为 m 的无相互作用粒子组成的流体，处于绝对零度 $T=0$K，求声速 v_s.

解 (1) 流体力学的连续方程和动量方程为

$$\begin{cases}\dfrac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho\boldsymbol{v})=0\\ \dfrac{\partial}{\partial t}(\rho\boldsymbol{v})+(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)(\rho\boldsymbol{v})+\nabla p=0\end{cases}$$

静态时：$\boldsymbol{v}=0,\rho_0,p_0$. 存在微扰时，$\boldsymbol{v}'$，$\rho=\rho_0+\rho'$，$p=p_0+p'$. 在运算中只计入微扰的一阶项，有

$$\begin{cases}\dfrac{\partial\rho'}{\partial t}+\rho_0\nabla\cdot\boldsymbol{v}'=0\\ \rho_0\dfrac{\partial\boldsymbol{v}'}{\partial t}+\nabla p'=0\end{cases}$$

所以

$$\frac{\partial^2\rho'}{\partial t^2}=\nabla^2 p'=\nabla^2\left[\left(\frac{\partial p}{\partial\rho}\right)_s\rho'\right]=\left(\frac{\partial p}{\partial\rho}\right)_s\cdot\nabla^2\rho'$$

与波动方程　$\frac{\partial^2\rho'}{\partial t^2}=v_s^2\nabla^2\rho'$ 比较知

$$v_s^2=\left(\frac{\partial p}{\partial\rho}\right)_s$$

（注：上面作了微扰对流体的压缩是绝热的这个假设．一般来说，传导可忽略，绝热近似是合理的）．

(2) $T=0\text{K}$ 时，自旋 $\frac{1}{2}$ 的费米气有

$$p=\frac{2}{5}\frac{N\mu_0}{V}=\frac{2}{5}\cdot\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}\cdot\frac{N}{V}=\frac{h^2}{5m^2}\left(\frac{3}{8\pi m}\right)^{2/3}\cdot\rho^{5/3}$$

所以，

$$v_s=\frac{1}{\sqrt{3}}\frac{h}{m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3}$$

5.17　有一圆柱形容器，截面为 A，其一端封闭另一端与一活塞相连（图 5.6）．设 $t=0$ 时刻体系达到平衡，压力为 p_0，密度为 ρ_0，充有气体的圆柱长为 L，此时外界作用在活塞上的力为 $f_0=p_0A$.

如果 $t>0$ 时使外界作用在活塞上的力为 $f(t)=f_0\cos\omega t$ 随时间做余弦变化，这将引起活塞的微小运动和气体内部的扰动．假设活塞无质量，与器壁无摩擦，气体无黏性．设 c 为气体中的声速，试求活塞的运动速度 $v(t)$.

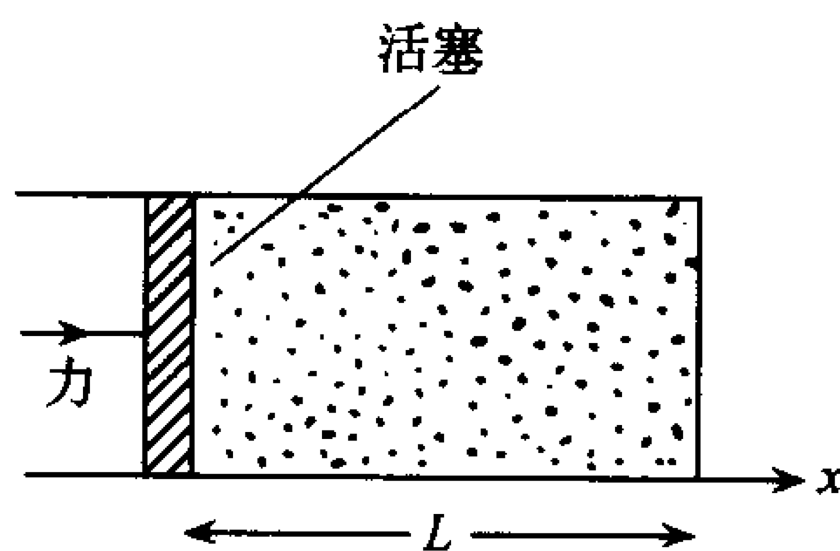


图 5.6

解　把气体看作理想流体，此时它有宏观运动．以平衡点为原点取坐标系（图 5.6）．设气体的宏观运动速度为 $v(x,t)$，气体中的压强为 $p(x,t)$．由于活塞的位移很小，我们可近似在区域 $0\leqslant x\leqslant L$ 中求解 $v(x,t)$ 和 $p(x,t)$，并认为 $v(t)=v(0,t)$．边界条件 $p(0,t)=f(t)/A$，$v(L,t)=0$．由于 $f(t)$ 是余弦变化的，频率为 ω，所以由此所引起的 $v(x,t)$ 和 $p(x,t)$ 必然是一个频率为 ω，波矢为 $k=\frac{\omega}{c}$ 的波动．事实上，$v(x,t)$ 和 $p(x,t)$ 都满足传播速度为 c 的波动方程．可记

$$f(t)=\mathrm{Re}f_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$$
$$p=\mathrm{Re}\tilde{p}(x)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$$
$$v=\mathrm{Re}\tilde{v}(x)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$$

则由 p 的边界条件知

$$\tilde{p}(x)=\frac{f_0}{A}\cos kx+\lambda\sin kx\,(\lambda\text{ 待定})$$

另一方面，流体的宏观运动满足 Euler 方程

$$\rho_0\frac{\partial v}{\partial t}=-\frac{\partial p}{\partial x}$$

式中，ρ_0 为平均密度，所以，

$$\tilde{v}(x)=\frac{\mathrm{i}k}{\omega\rho_0}(-p_0\sin kx+\lambda\cos kx)$$

式中，$p_0=\frac{f_0}{A}$. 再利用边界条件 $v(L)=0$，得 $\lambda=p_0\tan kL$，

故
$$\tilde{v}(x)|_{x=0}=\frac{\mathrm{i}k}{\omega\rho_0}p_0\tan kL=\frac{\mathrm{i}}{c}\frac{p_0}{\rho_0}\tan\frac{\omega L}{c}$$

$$v(t)=\mathrm{Re}(\tilde{v}(0)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t})=-\left(\frac{p_0}{c\rho_0}\tan\frac{\omega L}{c}\right)\sin\omega t$$

5.18 一根细长金属棒以它纵向振荡的基模振动，问在什么样的频率范围内振荡趋向于等温振动？取棒的杨氏模量 $Y=10^{12}\mathrm{dgn/cm^2}$，密度 $\rho=10\mathrm{g/cm^3}$，热导率 $\kappa=1\mathrm{cal/cm\cdot s\cdot K}$ 和比热容 $c=0.1\mathrm{cal/g\cdot K}$.

解 假设在任何时候振荡的压缩中心的温度比稀疏中心的温度高 ΔT，这两点间相距$\frac{\lambda}{2}$，λ 为振荡的波长. 设 τ 为振荡的周期，则由热传导从波峰到波谷流过的热量

$$Q_v=\kappa\frac{\Delta T}{\lambda/2}A\cdot\frac{\tau}{2}$$

另一方面，使这段金属棒的温度增加 ΔT 所需的热量

$$Q=\rho A\cdot\frac{\lambda}{2}\cdot c\Delta T$$

其中 A 为棒的截面积. 如果振荡的热流足够大，在$\frac{\tau}{2}$时间内能使棒的温度均化，也即要求 $Q_v\gg Q$，则振荡趋向于等温振荡，因此振荡是等温振荡的条件是

$$\kappa\frac{\Delta T}{\lambda}A\tau\gg\rho A\lambda c\Delta T/2$$

振荡频率 $f=\frac{1}{\tau}$，则上述不等式可表示为

$$f\ll\frac{2\kappa}{\rho c\lambda^2}$$

由弹性力学知，纵波的波速

$$v=\sqrt{\frac{Y}{\rho}}$$

式中 Y 为棒的杨氏模量，波速 v、频率 f 和波长 λ 三者关系为

$$f\lambda=v=\sqrt{\frac{Y}{\rho}}$$

把上述关系代入不等式，消去波长 λ，则得

$$f\gg\frac{Yc}{2\kappa}=5\times10^{10}\mathrm{s}^{-1}$$

也即当纵向振荡的基频 $f\gg5\times10^{10}/\mathrm{s}$ 时，振荡可认为是等温的.

5.19 一根长为 2m、截面积为 $10^{-4}\mathrm{m}^2$ 的管子里贮有标准状态下的 CO_2 气体，其中一半的 CO_2 气体分子含放射性同位素 ^{14}C. 在 $t=0$ 时，放射性气体分子数密度从管子左端沿着管子均匀地减少，到右边管口减少到零。已知 CO_2 分子的有效直径 $d=3.67\times10^{-10}\mathrm{m}$.

（1）开始时放射性气体的密度梯度是多少?

（2）开始时，每秒有多少个放射性分子通过管子中点的截面从左向右移动?

（3）开始时，每秒有多少个放射性分子通过管子中点的截面从右向左移动?

（4）开始时，每秒通过管子横截面扩散的放射性气体有多少克?

解　在标准状态下 CO_2 气体分子的数密度为 $n_0=2.69\times10^{25}/\mathrm{m}^3$.

（1）开始时放射性 CO_2 分子的数密度 $n(x)$ 从左端的 n_0 线性减少到右端为 0，所以

$$n(x)=n_0\left(1-\frac{x}{l}\right)$$

故放射性 CO_2 气体分子的密度梯度

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}x}=\frac{\mu}{N_A}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}=-\frac{\mu}{N_A}\frac{n_0}{l}=-1.03\mathrm{kg/m^4}$$

式中 $\mu=46\times10^{-3}\mathrm{kg/mol}$，$N_A=6.02\times10^{23}/\mathrm{mol}$ 为阿伏伽德罗常数.

（2）开始时，每秒通过管子中点的截面从左向右的放射性分子数

$$\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{6}n_1\bar{v}\Delta S$$

$\bar{\lambda}=\dfrac{1}{\sqrt{2}\,\pi d^2 n_0}=6.21\times10^{-8}\mathrm{m}$ 为 CO_2 分子的平均自由程，式中 n_1 是 $x=\dfrac{l}{2}-\bar{\lambda}$处的放射性分子数密度，其值为

$$n_1\approx\frac{n_0}{2}-\bar{\lambda}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\bigg|_{l/2}=\frac{n_0}{2}\left(1+\frac{2\bar{\lambda}}{l}\right)$$

所以

$$\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t}=\frac{n_0}{12}\bar{v}\Delta S\left(1+\frac{2\bar{\lambda}}{l}\right)=\frac{n_0}{12}\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}\Delta S\left(1+\frac{2\bar{\lambda}}{l}\right)$$
$$=7.94\times10^{22}+4.94\times10^{15}\quad\mathrm{s^{-1}}\approx7.94\times10^{22}\quad\mathrm{s^{-1}}$$

（3）开始时，每秒通过管子中点的横截面从右到左的分子数

$$\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{6}n_2\bar{v}\Delta S=\frac{1}{12}n_0\bar{v}\Delta S\left(1-\frac{2\bar{\lambda}}{l}\right)=\frac{1}{12}n_0\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}\Delta S\left(1-\frac{2\bar{\lambda}}{l}\right)$$
$$=7.94\times10^{22}-4.94\times10^{15}\quad\mathrm{s^{-1}}\approx7.94\times10^{22}\quad\mathrm{s^{-1}}$$

式中 $n_2\approx\dfrac{n_0}{2}\left(1-\dfrac{2\bar{\lambda}}{l}\right)$是 $x=\dfrac{l}{2}+\bar{\lambda}$处的放射性分子数密度.

（4）开始时，每秒通过管子横截面扩散的放射性气体的质量

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t}=\frac{\mu}{N_A}\left(\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t}-\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t}\right)=\frac{\mu}{N_A}\frac{n_0\bar{\lambda}\bar{v}}{3l}\Delta S=7.55\times10^{-10}\quad\mathrm{kg/s}$$

式中，μ 为放射性 CO_2 气体的摩尔分子量，N_A 为阿伏伽德罗常数. $\mathrm{d}M/\mathrm{d}t$ 还可以用扩散的菲克定律来计算. 由菲克定律得

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t}=-D\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}x}\Delta S=\frac{1}{3}\bar{v}\,\bar{\lambda}\,\frac{n_0\mu}{lN_A}\Delta S=7.55\times10^{-10}\quad\mathrm{kg/s}$$

式中，$D=\dfrac{1}{3}\bar{v}\,\bar{\lambda}$为气体的扩散系数.

5.20　一刚性小球在黏性流体中运动，受到的阻力 f 只与流体的黏度 η、小球的运动

速度 v 及小球的半径 r 有关. 试用量纲分析法证明：$f=A\eta vr$，其中 A 为无量纲的比例系数.

解　黏性流体的黏性力由牛顿定律给出

$$f=\eta\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\Delta S$$

所以，黏度 η 的量纲为

$$[\eta]=[f]\frac{[\Delta x]}{[\Delta v]}\frac{1}{[\Delta S]}=\mathrm{MT^{-1}L^{-1}}$$

因 f 只与 η,v,r 有关，则它可表示为

$$f=A\eta^{\alpha}v^{\beta}r^{\delta}$$

A 是无量纲系数，指数 α,β,δ 待定，由等式两边的量纲相等有

$$[f]=\mathrm{MLT^{-2}}=[\eta]^{\alpha}[v]^{\beta}[r]^{\delta}=\mathrm{M^{\alpha}T^{-\alpha-\beta}L^{-\alpha+\beta+\delta}}$$

由此得

$$\alpha=1,\ -\alpha-\beta=-2\ 和\ -\alpha+\beta+\delta=1$$

由此解得

$$\alpha=\beta=\delta=1$$
$$f=A\eta vr$$

斯托克斯求出比例系数 $A=6\pi$，所以半径为 r 的小球以速度 v 在黏性流体中运动所受的阻力 $f=6\pi\eta vr$.

5.21　旋转圆筒黏度计是测量气体黏度的仪器，其构造如下：在半径分别为 a 和 $b(a<b)$，长度为 L 的两个同心圆筒之间盛满黏度为 η 的待测气体，将内筒用石英丝 M 悬挂着，石英丝的扭力常数为 D，外筒以角速度 ω 绕轴旋转. 如图 5.7 所示. 内筒由于气体的黏性而扭转，并由石英丝的扭转力矩作用而静止. 实验测得石英丝的扭转角为 φ，求圆筒之间气体的黏度 η.

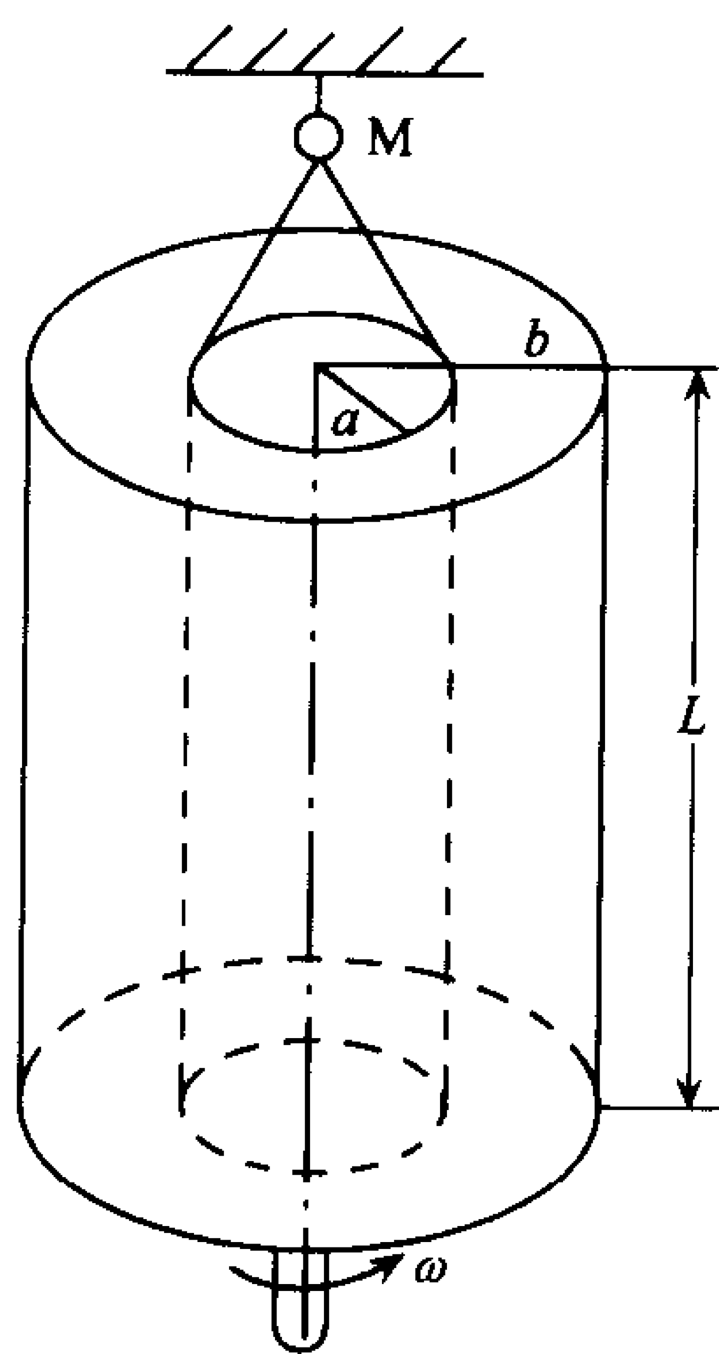


图 5.7

解　在内外圆筒之间考虑半径为 r 的一圆柱侧面的气体所受的力，按牛顿黏度定律，圆筒侧面气体所受的切向压强

$$p(r)=\eta\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}r}$$

切向力

$$F(r)=2\pi rLp(r)=2\pi L\eta r\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}r}$$

气体所受到的黏性力矩

$$G=rF(r)=2\pi L\eta r^{2}\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}r}$$

黏性力矩 G 作用在内筒上，与石英丝作用在内筒上的扭转力矩 $D\varphi$ 大小相等(方向相反)，从而使内筒静止. 由此得到

$$G = D\varphi = 2\pi L\eta r^2 \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}r}$$

或

$$\mathrm{d}v = \frac{D\varphi}{2\pi L\eta}\frac{\mathrm{d}r}{r^2}$$

上式对 r 从 a 到 r 积分，则 v 的上下限分别为 0 和 $v(r)$，即

$$\int_0^{v(r)} \mathrm{d}v = \frac{D\varphi}{2\pi L\eta}\int_a^r \frac{\mathrm{d}r}{r^2}$$

完成积分得

$$v(r) = \frac{D\varphi}{2\pi L\eta}\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{r}\right) = \frac{D\varphi}{2\pi aL\eta}\left(1 - \frac{a}{r}\right)$$

在外筒壁附近流体层的线速度 $v(b)=\omega b$，代入上式得

$$\omega b = \frac{D\varphi}{2\pi aL\eta}\left(1 - \frac{a}{b}\right)$$

因此，气体黏度

$$\eta = \frac{D\varphi}{2\pi abL\omega}\left(1 - \frac{a}{b}\right) = \frac{D\varphi(b-a)}{2\pi ab^2L\omega}$$

在 r 处气体切向运动的速度 $v(r)$ 及它的梯度 $\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}r}$ 分别为

$$v(r) = \frac{D\varphi}{2\pi aL\eta}\left(1 - \frac{a}{r}\right) = \frac{\omega b^2}{b-a}\left(1 - \frac{a}{r}\right)$$

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}r} = \frac{ab^2\omega}{b-a}\frac{1}{r^2}$$

如果两圆筒的半径很接近，即 $b-a=\delta\ll a$. 则得

$$\eta \approx \frac{D\varphi\delta}{2\pi a^3L\omega}$$

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}r} \approx \frac{b\omega}{b-a} = 常数$$

5.22 一长金属管的内外半径分别为 a 和 b，载有电流 I，管材的电导率为 σ，热导率为 κ，管的外表面是绝热的，管的内表面用不导电的冷却液体维持在温度 T_0 上，求当达到稳定态时：

(1) 管壁内温度的径向分布；

(2) 管的外表面的温度.

解 (1)在金属管上取单位长度一段，$\Delta l=1$，单位时间内，从半径为 $r(a\leqslant r\leqslant b)$ 的管的侧面流过的热量 $\dot{Q}$ 由傅里叶定律给出

$$\dot{Q} = -\kappa 2\pi r\Delta l\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r} \tag{1}$$

当达到稳定态时，单位时间内通过半径为 r 的侧面向内壁流动的热量等于从半径 r 到 b 的管内电流所做功的功率，即

$$\dot{Q} = I^2(r)R(r) = [jA(r)]^2\frac{\Delta l}{\sigma A(r)} = j^2\frac{\Delta v(r)}{\sigma} \tag{2}$$

其中 $j=I/\pi(b^2-a^2)$ 为管壁内的电流密度，$A(r)=\pi(b^2-r^2)$，$\Delta v(r)=A(r)\Delta l=\pi(b^2-r^2)$ 是单位长度的半径从 r 到外壁 b 的这一部分管的体积.

由式(1)、(2)相等，得

$$dT=-\frac{j^2}{2\kappa\sigma}\frac{b^2-r^2}{r}dr \tag{3}$$

对式(3)从 a 到 r 积分，得

$$\begin{aligned}T(r)&=T_0-\frac{j^2}{2\kappa\sigma}\left[b^2\ln\frac{r}{a}-\frac{1}{2}(r^2-a^2)\right]\\&=T_0-\frac{I^2}{2\pi^2\kappa\sigma(b^2-a^2)^2}\left[b^2\ln\frac{r}{a}-\frac{1}{2}(r^2-a^2)\right]\end{aligned} \tag{4}$$

(2) 在式(4)中取 $r=b$，得管的外表面的温度

$$T(b)=T_0-\frac{I^2}{2\pi^2\kappa\sigma(b^2-a^2)^2}\left[b^2\ln\frac{b}{a}-\frac{1}{2}(b^2-a^2)\right]$$

5.23 一容器被隔板分成两部分，两边充有温度为 T、摩尔质量为 μ 的同种气体，气体的压强和分子数密度分别为 p_1、n_1 和 p_2、n_2. 若在隔板上开一面积为 A 的小孔，孔的线度小于气体分子的平均自由程. 试证明每秒通过小孔的气体质量为

$$\dot{M}=\sqrt{\frac{\mu}{2\pi kT}}A(p_1-p_2)$$

设 $p_1>p_2$.

解 由于分子平均自由程 $\bar{\lambda}>\sqrt{A}$，所以隔板两边的气体均处于平衡态，每秒通过小孔 A 从 I 室流向 II 室的分子数为

$$j_N=(\gamma_1-\gamma_2)A=\frac{1}{4}(n_1\bar{v}_1-n_2\bar{v}_2)A$$

由 $n=\frac{p}{kT}$，$\bar{v}_1=\bar{v}_2=\sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$，代入得

$$j_N=\frac{1}{4kT}\sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}A(p_1-p_2)$$

每秒流过小孔 A 的气体的质量

$$\dot{M}=mj_N=\frac{m}{4kT}\sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}A(p_1-p_2)=\sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}}(p_1-p_2)$$

第六章　可能性、分布函数、统计熵

一、可能方式数、概率、平均值

6.1　在城市街区的 A 处住着一位年轻人，B 处住着他的女友. B 在 A 的东边 m 个街区，在 A 的北边 n 个街区，如图 6.1. 年轻人步行到他女友住处，所走路线总是一步一步更接近她，从不走回头路. 试问年轻人从 A 到 B 有多少种不同的行走路线？

解　在每一个拐角处，年轻人都可向东(e)或向北(n)走. e 与 n 的个数分别为 m 和 n. 因此，一个特定的路线可用一个系列(n,n,e,n,…,e)给定. 例如，图 6.1 中所示的路线与序列(e,n,n,n,e,e,n)对应. 这种序列的个数为 $(m+n)!\ /m!\cdot n!$. 这也就是我们所求的可能的行走路线的个数.

6.2　一节电池可处在正常态或失效态，处在正常态的概率为 p. 设正常电池的电动势为 ε，失效电池的电动势为 0. 有 N 节电池与一电阻串联，试求电阻消耗的平均功率.

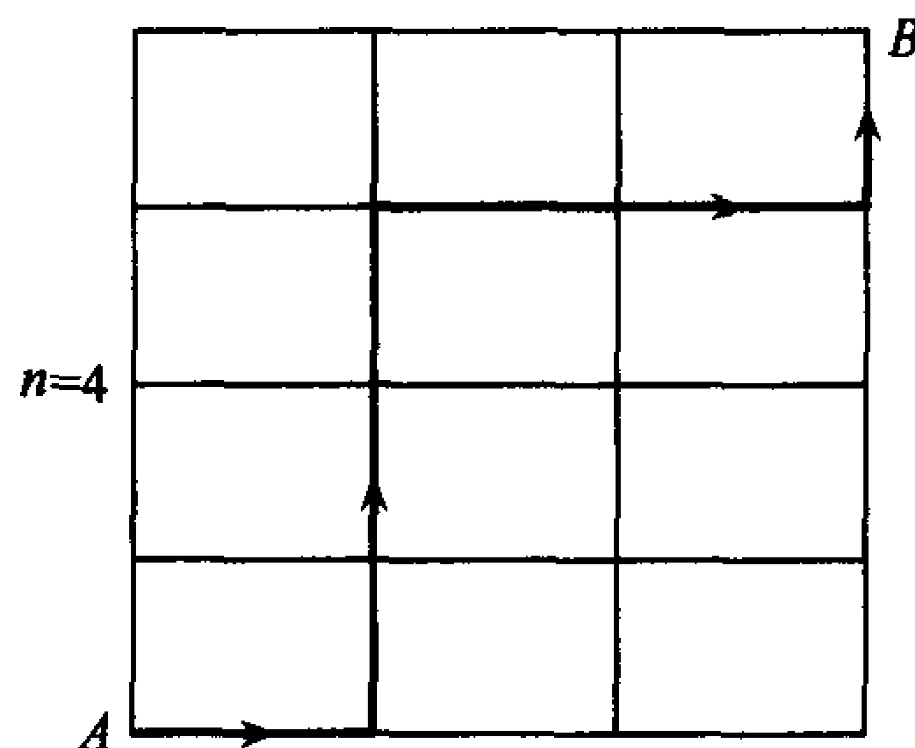


图 6.1

解　解法一：一个电池处在正常态的概率为 p，处在失效态的概率为 $q=1-p$，故电池组有 n 个电池处在正常态的概率为

$$P(n)=\frac{N!}{n!\cdot(N-n)!}p^nq^{N-n} \tag{1}$$

式(1)是二项式分布. 如果电池组有 n 个电池处在正常态，则电池组的电动势 $E=n\varepsilon$. 由式(1)，电池组电动势的平方的平均值为

$$\begin{aligned}\overline{E^2}&=\varepsilon^2\sum\nolimits_{n=0}^{N}n^2P(n)=\varepsilon^2\sum\nolimits_{n=0}^{N}n^2\,\frac{N!}{n!(N-n)!}p^nq^{N-n}\\&=\varepsilon^2\left\{p\frac{\partial}{\partial p}\left[p\frac{\partial}{\partial p}\sum\nolimits_{n=0}^{N}\frac{N!}{n!(N-n)!}p^nq^{N-n}\right]_{q,N}\right\}_{q,N}\\&=Np\varepsilon^2\frac{\partial}{\partial p}[p(p+q)^{N-1}]_{q,N}=\left(1+\frac{1-p}{Np}\right)(Np\varepsilon)^2\end{aligned} \tag{2}$$

电阻 R 上消耗的功率 $P=\overline{E^2}/R$. 由(2)式，我们可得

$$P=\frac{1}{R}\left(1+\frac{1-p}{Np}\right)(Np\varepsilon)^2 \tag{3}$$

解法二：电池及电池组的电动势 ε_1 与 E 都是随机变量. ε_1 以概率 p 取值 ε，以概率 $q=1-p$ 取值 0. 由电池的统计独立性，电池组电动势的平均值为 $\overline{E}=N\,\overline{\varepsilon_1}=Np\varepsilon$. 我们还有

$$\overline{(E-\overline{E})^2}=N\,\overline{(\varepsilon_1-\overline{\varepsilon}_1)^2}=N(\overline{\varepsilon_1^2}-\overline{\varepsilon}_1^2)=N[p\varepsilon^2-(p\varepsilon)^2] \tag{4}$$

利用式(4)，我们可得

$$\overline{E^2}=\overline{(E-\overline{E})^2}+\overline{E}^2=N[p\varepsilon^2-(p\varepsilon)^2]+(Np\varepsilon)^2=\left(1+\frac{1-p}{Np}\right)(Np\varepsilon)^2 \tag{5}$$

式(5)与式(2)给出的结果相同.因而,由式(5),我们同样得到式(3).

6.3　已知质量 m,弹性常数为 k 的经典谐振子具有总能量 E,但其初始时刻是不确定的.求出概率密度函数 $p(x)$,其中 $p(x)\mathrm{d}x$ 为在 $(x,x+\mathrm{d}x)$ 区域找到质量 m 的概率.

解　由能量守恒,有 $\frac{k}{2}l^2=\frac{k}{2}x^2+\frac{m}{2}\dot{x}^2$,其中 l 为振幅.因而周期 T 为

$$T=2\int_{-l}^{l}\frac{\mathrm{d}x}{\sqrt{\frac{2E-kx^2}{m}}}=2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}$$

速度 $\dot{x}=\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$,因而概率为

$$p(x)\mathrm{d}x=\frac{2\mathrm{d}t}{T}=\frac{2}{T}\left(\frac{m}{2E-kx^2}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}x$$

这样

$$p(x)=\frac{1}{\pi}\left(\frac{k}{2E-kx^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

6.4　假设有"红"、"绿"两种细菌,每个细菌都以"一分为二"的方式进行无性繁殖,繁殖时间为 1 小时.除了"红"、"绿"外两种细菌无任何差异.现有 5000 个红细菌和 5000 个绿细菌生存并繁殖,由于引入了食菌物,细菌的总数保持在 10000 个,食菌物无选择性随机地食取红细菌和绿细菌.

(1) 经过很长的时间后,红细菌数目的概率分布如何?

(2) 经过多长的时间才能实现?

(3) 如果食菌物以 1%的优越选择性食取红细菌,(1),(2)的结果有何变化?

解　(1) 经过很长的时间,如果无食菌物的话,细菌总数会达到一个很大的数目 $N\gg 10000$.食菌物无规吞食的结果,和从 N 个细菌中选出 $n=10000$ 个继续生存是一样的.由于 $N\gg n$,所以每次挑选,得到"红"或"绿"的概率都相同.共有 2^n 种挑法,而得到 m 个红细菌的挑法有 C_n^m,故红细菌的概率分布为

$$\frac{1}{2^n}C_n^m=\frac{1}{2^n}\cdot\frac{n!}{m!(n-m)!},\quad m=0,1,\cdots,n$$

(2) 由 $N=2^t n\gg n$,取 $N/n=100$,可得 t 约为 6 到 7 个小时.

(3) 如果红细菌以 $\left(\frac{1}{2}+p\right)$ 的概率被吞食,绿细菌以 $\left(\frac{1}{2}-p\right)$ 的概率被吞食,则(1)中的结果为

$$C_n^m\left(\frac{1}{2}+p\right)^m\left(\frac{1}{2}-p\right)^{n-m}$$
$$=\frac{n!}{m!(n-m)!}\left(\frac{1}{2}+p\right)^m\cdot\left(\frac{1}{2}-p\right)^{n-m}$$

(2) 的结果不变.

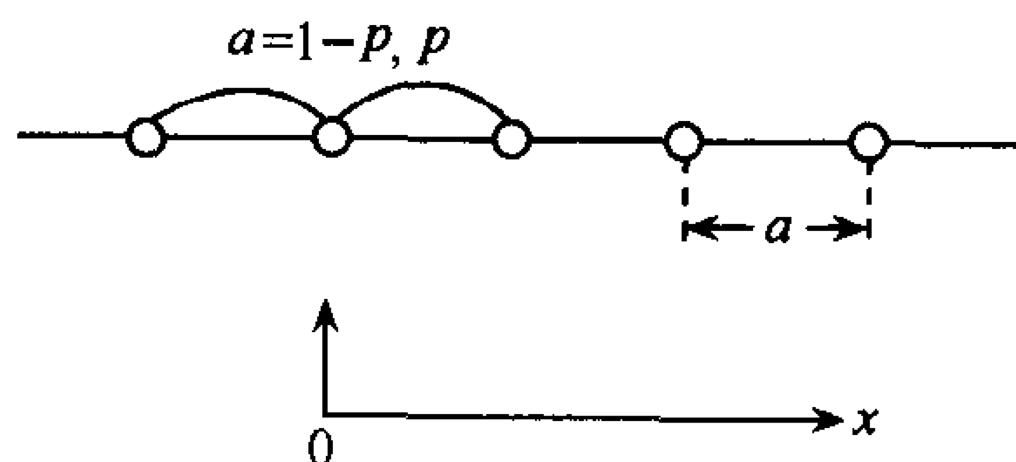


图 6.2

6.5　一原子初始位于晶格常数为 a 的一维晶格中的某一特定位置,每隔 τ 秒,原子从一个位置跃迁到最邻近的位置(图 6.2).向右的概率为 p,向左的概率为 $q=1-p$.

(1) 计算在 $t=N\tau$ 时刻，原子的平均位置 $\bar{x}$，其中 $N\gg1$；

(2) 计算 t 时刻关于平均位置的方均偏差 $\overline{(x-\bar{x})^2}$.

解　(1) 选择原子初始位置为原点 $x=0$. x 轴方向向右.

$$\bar{x}=\sum_{n=0}^{N}\frac{N!}{n!(N-n)!}(2n-N)ap^nq^{N-n}=2ap\frac{\partial}{\partial p}\left(\sum_{n=0}^{N}\frac{N!}{n!(N-n)!}p^nq^{N-n}\right)-Na$$

$$=2ap\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^N-Na=Na(p-q)$$

(2)

$$\begin{aligned}\overline{x^2}&=\sum_{n=0}^{N}\frac{N!}{n!\ (N-n)!}(2n-N)^2a^2p^nq^{N-n}\\&=4a^2p^2\frac{\partial^2}{\partial p^2}(p+q)^N-4(N-1)a^2p\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^N+N^2a^2\\&=Na^2[(N-1)(p-q)^2+1]\end{aligned}$$

故

$$\overline{(x-\bar{x})^2}=\overline{x^2}-\bar{x}^2=4Na^2pq$$

6.6　考虑一个醉汉. 他从一个路灯处开始行走，每一步走 L 长的距离，每一步的方向随机地取东西南北四个方向之一. 现问醉汉在走了三步以后仍处于以路灯为中心、半径为 $2L$ 的圆内的概率是多少？

解　醉汉总共有 $4\times4\times4=64$ 种走法，其中，走出圆外的走法有两类：

(i) 走直线；

(ii) 两步朝前，一步横走，且分别有 $C_4^1=4$ 和 $C_4^1\cdot C_3^1\cdot C_2^1=24$ 种. 所以三步以后仍在圆内的概率为

$$p=1-\frac{4+24}{64}=\frac{9}{16}$$

二、单粒子能级的简并度

6.7　在一个边长为 L 的立方体盒子中，粒子能量为 $\varepsilon(n)=nh^2/2mL^2$，式中 h 是普朗克常量，$n=n_x^2+n_y^2+n_z^2$，量子数 n_x、n_y、$n_z=0,\pm1,\pm2,\cdots$. 试给出当 $n=0,1,2,3,4$ 时能级 $\varepsilon(n)$ 所含的量子态 (n_x,n_y,n_z) 及简并度 $g(n)$.

解　一个数组 (n_x,n_y,n_z) 对应一个量子态. 由 $n=n_x^2+n_y^2+n_z^2$ 可得，对给定的 $n=0,1,2,3,4$ 能级 n 所含的量子态及能级 n 的简并度 $g(n)$ 如表 6.1 所示：

表 6.1

n	n_x	n_y	n_z	$g(n)$
0	0	0	0	1
1	±1	0	0	6
	0	±1	0	
	0	0	±1	
2	±1	±1	0	12
	0	±1	±1	
	±1	0	±1	
3	±1	±1	±1	8
4	±2	0	0	6
	0	±2	0	
	0	0	±2	

6.8　在二维各向同性谐振子势中，振动频率 $\nu_x=\nu_y=\nu$. 粒子能量为 $\varepsilon(n)=\varepsilon_0+nh\nu$，式中，$\varepsilon_0=h\nu$，$h$ 是普朗克常量，$n=n_x+n_y$，量子数 $n_x,n_y=0,1,2,\cdots$. 试证能级的简并度 $g(n)=n+1$.

解　在二维各向同性谐振子势中，振动频率 $\nu_x=\nu_y=\nu$. 粒子能量为

$$\varepsilon(n)=\varepsilon_0+h(n_x\nu_x+n_y\nu_y)=\varepsilon_0+nh\nu \tag{1}$$

式中，$\varepsilon_0=h\nu$，h 是普朗克常量，$\nu=\nu_x=\nu_y$，

$$n=n_x+n_y \tag{2}$$

对任一个给定的 n，n_x 可取的值 $m=0,1,\cdots,n$；一共有 $n+1$ 个可取值. 当 n_x 取值 m 时，$n_y=n-m$完全确定. 因此，能级 $\varepsilon(n)$的简并度为

$$g(n)=n+1 \tag{3}$$

6.9　在三维各向同性谐振子势中，振动频率 $\nu_x=\nu_y=\nu_z=\nu$. 粒子能量 $\varepsilon(n)=\varepsilon_0+nh\nu$，式中 $\varepsilon_0=3h\nu/2$，h 是普朗克常量，$n=n_x+n_y+n_z$，量子数 $n_x,n_y,n_z=0,1,2,\cdots$. 试证能级的简并度 $g(n)=(n+1)(n+2)/2$.

解　在三维各向同性谐振子势中，粒子能量

$$\varepsilon(n)=\varepsilon_0+h(n_x\nu_x+n_y\nu_y+n_z\nu_z)=\varepsilon_0+nh\nu \tag{1}$$

式中，$\varepsilon_0=3h\nu/2$，$\nu=\nu_x=\nu_y=\nu_z$，h 是普朗克常量，

$$n=n_x+n_y+n_z \tag{2}$$

对任一个给定的 n，n_x 可取的值 $m=0,1,\cdots,n$；一共有 $n+1$ 个可取值. 当 n_x 取值 m 时，n_y 可取值 $0,1,2,\cdots,n-m$；一共有 $n-m+1$ 个可取值. 当 n_x 和 n_y 取定后，$n_z=n-n_x-n_y$ 完全确定. 于是，对任一个给定的 n，与 $m=0,1,\cdots,n$ 对应，取值的方式数分别为 $n+1,n,n-1,\cdots,1$. 这些正好构成一个等差级数. 这个级数的和就是能级 $\varepsilon(n)$的简并度. 因此，能级 $\varepsilon(n)$的简并度

$$g(n)=\frac{(n+1)(n+2)}{2} \tag{3}$$

一般而言，s 维各向同性谐振子的能量为 $\varepsilon(n)=\varepsilon_0+nh\nu$，式中，$\varepsilon_0=sh\nu/2$，$h$ 是普朗克常数，ν 是振动频率，量子数 $n=n_x+n_y+n_z+\cdots$，$n_x,n_y,n_z,\cdots=0,1,\cdots$。能级的简并度 $g(n)=(n+s-1)!\ /[n!\ \cdot(s-1)!]$。

6.10　在三维轴对称谐振子势中，$\nu_r=\nu_x=\nu_y$ 为径向振动频率，ν_z 为轴向振动频率. 试证：若 $\nu_r/\nu_z=m_r/m_z$，式中 m_r 和 m_z 为两个彼此没有公因子的正整数，则粒子能量为

$$\varepsilon(j_1,j_2,j_3)=\varepsilon_0+\left(\frac{j_1}{m_r}+\frac{j_2}{m_z}+j_3\right)E_s$$

式中 $\varepsilon_0=h(\nu_x+\nu_y+\nu_z)/2$，$h$ 是普朗克常量，$0\leqslant j_1\leqslant m_r-1$，$0\leqslant j_2\leqslant m_z-1$，$j_3=0,1,2,\cdots$，$E_s=m_rh\nu_z=m_zh\nu_r$；能级 $\varepsilon(j_1,j_2,j_3)$的简并度为

$$g(j_1,j_2,j_3)=(j_2+1)(j_3+1)+\frac{m_zj_3(j_3+1)}{2}$$

解　在三维谐振子势中，粒子能量为

$$\varepsilon=\varepsilon_0+h(n_x\nu_x+n_y\nu_y+n_z\nu_z) \tag{1}$$

式中，$\varepsilon_0=h(\nu_x+\nu_y+\nu_z)/2$，$h$ 是普朗克常量，ν_x,ν_y,ν_z 为振动频率，量子数 n_x,n_y,n_z 取值零

或正整数. 在轴对称谐振子势中, $\nu_r=\nu_x=\nu_y$ 为径向振动频率, ν_z 为轴向振动频率. 已知 $\nu_r/\nu_z=m_r/m_z$, 式中 m_r 和 m_z 为两个彼此没有公因子的正整数. 我们令 $n_x=i_1m_z+i_1'$, $n_y=i_2m_z+i_2'$, $n_z=i_3m_r+i_3'$, 式中 $i_1,i_2,i_3=0,1,2,\cdots$, 并且 $0\leqslant i_1',i_2'\leqslant m_z-1$, $0\leqslant i_3'\leqslant m_r-1$, 则式(1)化为

$$\varepsilon(j_1,j_2,j_3)=\varepsilon_0+\left(\frac{j_1}{m_r}+\frac{j_2}{m_z}+j_3\right)E_s \tag{2}$$

式中, $0\leqslant j_1=i_3'\leqslant m_r-1$, $0\leqslant j_2\leqslant m_z-1$, $E_s=m_rh\nu_z=m_zh\nu_r$; 如果 $i_1'+i_2'\leqslant m_z-1$, 则 $j_2=i_1'+i_2'$, 并且 $j_3=i_1+i_2+i_3$; 如果 $i_1'+i_2'\geqslant m_z$, 则 $j_2=i_1'+i_2'-m_z$, 并且 $j_3=i_1+i_2+i_3+1$.
在前一种情形, 关于 j_2 和 j_3 的简并度分别为 $g_2(j_2)=j_2+1$ 和 $g_3(j_3)=(j_3+1)(j_3+2)/2$; 在后一种情形, 关于 j_2 和 j_3 的简并度分别为 $g_2'(j_2)=m_z-j_2-1$ 和 $g_3'(j_3)=j_3(j_3+1)/2$. 取 $g_2'(j_2=m_z-1)=g_3'(j_3=0)=0$, 则单粒子能级 $E(j_1,j_2,j_3)$ 的简并度 $g=g_2(j_2)g_3(j_3)+g_2'(j_2)g_3'(j_3)$. 我们可得

$$g(j_1,j_2,j_3)=(j_2+1)(j_3+1)+\frac{m_zj_3(j_3+1)}{2} \tag{3}$$

由式(3), 能级的简并度与 j_1 的取值无关; 如果 $j_2=j_3=0$, 则 $g=1$. 因此, 一共有 m_r 个非简并能级. 如果 $m_r=m_z=1$, 则 $j_1=j_2=0$, $\nu_r=\nu_z=\nu$. 这时, 令 $n=j_3=i_1+i_2+i_3$, 则式(2)约化为

$$\varepsilon(n)=\varepsilon_0+nh\nu \tag{4}$$

式(3)约化为

$$g(n)=\frac{(n+1)(n+2)}{2} \tag{5}$$

式(4)和式(5)正好是三维各向同性谐振子势中的粒子能量及能级简并度的表达式.

6.11　在三维各向异性谐振子势中, 粒子具有简并能级吗? 为什么.

解　在三维各向异性谐振子势中, 粒子应当具有简并能级. 理由如下: 在三维各向异性谐振子势中, 粒子能量为

$$\varepsilon=\varepsilon_0+h(n_x\nu_x+n_y\nu_y+n_z\nu_z) \tag{1}$$

式中, $\varepsilon_0=h(\nu_x+\nu_y+\nu_z)/2$, ν_x,ν_y,ν_z 为振动频率, n_x,n_y,n_z 为零或正整数, h 是普朗克常量. 一般而言, ν_x,ν_y,ν_z 均取有限值, 它们都是有理数. 我们有

$$\nu_x:\nu_y:\nu_z=m_x:m_y:m_z \tag{2}$$

式中 m_x,m_y,m_z 为彼此没有公因子的正整数. 我们可令 $\nu_x=m_x\nu$, $\nu_y=m_y\nu$, $\nu_z=m_z\nu$, ν 是一个正数. 我们再令 $n_x=i_1m_ym_z+i_1'$, $n_y=i_2m_zm_x+i_2'$, $n_z=i_3m_xm_y+i_3'$, 式中 $i_1,i_2,i_3=0,1,2,\cdots$, 并且 $0\leqslant i_1'\leqslant m_ym_z-1$, $0\leqslant i_2'\leqslant m_zm_x-1$, $0\leqslant i_3'\leqslant m_xm_y-1$, 则式(1)化为

$$\begin{aligned}\varepsilon&=\varepsilon(i_1',i_2',i_3',n)\\&=\varepsilon_0+(m_xi_1'+m_yi_2'+m_zi_3')h\nu+nm_xm_ym_zh\nu\end{aligned} \tag{3}$$

式中,

$$n=i_1+i_2+i_3 \tag{4}$$

由式(3)与式(4), 关于 i_1,i_2 和 i_3, 单粒子能级具有简并度

$$g(n)=\frac{(n+1)(n+2)}{2} \tag{5}$$

因此，在振动频率 $\nu_x : \nu_y : \nu_z = m_x : m_y : m_z$ 的各向异性谐振子势中，粒子能级至少具有式(5)给定的简并度. 对任一实际的谐振子势，式(2)总是成立的. 因此，在三维各向异性谐振子势中，粒子具有简并能级.

三、两能级体系——熵、分布函数、负温度

6.12 一个体系由 $N(N\gg1)$ 个近独立粒子构成. 每个粒子的能量只能取两个值 $\varepsilon_1=0$和 $\varepsilon_2=\varepsilon>0$. 在能级 ε_1 和 ε_2 上的粒子数分别为 N_1 和 N_2.

(1) 求体系的熵 S；

(2) 求体系温度 T 与体系能量 E 的函数关系，当 N_1 取什么值时，$T<0\text{K}$；

(3) 当负温度体系与正温度体系接触时，热流的方向是什么？为什么？

解 (1) 体系的熵. 对任一给定的分布，$\{\varepsilon_1, N_1; \varepsilon_2, N_2\}$，如果满足条件

$$N_1 + N_2 = N \tag{1}$$

$$N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2 = N_2\varepsilon = E \tag{2}$$

则体系的状态数为

$$W = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2!} \tag{3}$$

假定 $N, N_1, N_2 \gg 1$，可以利用 Stirling 近似：$\ln x! = x(\ln x - 1)$. 利用式(3)，由熵的玻尔兹曼公式 $S=k\ln W$ 可得，体系的熵为

$$S = k(N\ln N - N_1\ln N_1 - N_2\ln N_2) \tag{4}$$

由式(1)和式(2)，有 $N_1 = N - E/\varepsilon, N_2 = E/\varepsilon$. 这样，我们可把式(4)改写为

$$S = k\left[N\ln N - \left(N - \frac{E}{\varepsilon}\right)\ln\left(N - \frac{E}{\varepsilon}\right) - \frac{E}{\varepsilon}\ln\frac{E}{\varepsilon}\right] \tag{5}$$

(2) 体系具有负温度的条件. 令 T 和 U 分别为体系的温度与内能. 按热力学理论，我们有

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_N \tag{6}$$

在式(5)中，取 $E=\overline{E}=U$ 后，把式(5)代入式(6)，我们得到

$$T = \frac{\varepsilon}{k\ln(N\varepsilon/U - 1)} = \frac{\varepsilon}{k\ln(N_1/N_2)} \tag{7}$$

由式(7)，当高能级的粒子数 N_2 多于低能级的粒子数 N_1 时，或当 $N_1 = N - N_2 < N/2$ 或 $N_2 = N - N_1 > N/2$ 时，$T<0\text{K}$，即体系具有负温度.

(3) 热流方向. 按熵增加原理，当一个孤立体系趋向热平衡时，体系的熵不减少. 假定体系 1 的温度为负，$T_1<0$；体系 2 的温度为正，$T_2>0\text{K}$. 如果热量从体系 2 流向体系 1，即 $Q_1>0, Q_2<0$，则两个体系总的熵增加量 $\Delta S = Q_1/T_1 + Q_2/T_2 < 0$. 这不可能是真的. 显然，如果热量从体系 1 流向体系 2，则 $\Delta S>0$. 这是允许的. 因此，热量必定是从负温度体系流向正温度体系. 这意味着负温度体系的温度更"高"，它具有更多能量.

6.13 一粒子数 N 很大的定域粒子系，处在外磁场 $\boldsymbol{H}$ 中. 每个粒子的自旋为$\frac{1}{2}$. 求

体系的状态数与总自旋的 z 分量 M_s 的函数关系，并确定体系状态数最大时的 M_s 值.

解　每个粒子的自旋有两种可能的取向：$\frac{1}{2}$和$-\frac{1}{2}$. 设有 $N_\uparrow$ 个自旋为$\frac{1}{2}$的粒子，其自旋取向与 $\boldsymbol{H}$ 平行；$N_\downarrow$ 个自旋为$-\frac{1}{2}$的粒子，其自旋取向与 $\boldsymbol{H}$ 反平行，则体系总自旋为 $M_s=\frac{1}{2}(N_\uparrow-N_\downarrow)$. 由 $N_\uparrow+N_\downarrow=N$，有 $N_\uparrow=\frac{N}{2}+M_s$；$N_\downarrow=\frac{N}{2}-M_s$，体系的状态数为

$$\Omega=\frac{N!}{N_\uparrow!N_\downarrow!}=\frac{N!}{\left[\frac{N}{2}+M_s\right]!\left[\frac{N}{2}-M_s\right]!}$$

由斯特令公式可得

$$\begin{aligned}\ln\Omega&=\ln\frac{N!}{N_\uparrow!N_\downarrow!}=N\ln N-N_\uparrow\ln N_\uparrow-N_\downarrow\ln N_\downarrow\\&=N\ln N-N_\uparrow\ln N_\uparrow-(N-N_\uparrow)\ln(N-N_\uparrow)\end{aligned}$$

由

$$\frac{\partial\ln\Omega}{\partial N_\uparrow}=-\ln N_\uparrow+\ln(N-N_\uparrow)=0$$

可求得 $N_\uparrow=\frac{N}{2}$，即 $M_s=0$ 时体系的状态数最大.

6.14　给出熵的玻尔兹曼统计定义，简明地阐述其物理意义. 一两能级系统，能量分别为 E_1、$E_2(E_2>E_1)$，粒子数分别为 n_1,n_2，且 $n_1+n_2=N$，系统与一温度为 T 的热库接触. $n_2\to n_2-1$，$n_1\to n_1+1$，就 $n_1\gg1$，$n_2\gg1$，求下面系统的熵变：

(1) 这两能级系统；

(2) 热库；

(3) 从(1)、(2)求出 n_1/n_2 的玻尔兹曼分布.

解　熵 $S=k\ln\Omega$，其中 Ω 为系统的微观状态数. 其物理意义是：熵是系统混乱度的度量.

(1) 两能级系统的熵变

$$\begin{aligned}\Delta S_1&=k\ln\frac{N!}{(n_2-1)!(n_1+1)!}-k\ln\frac{N!}{n_1!n_2!}\\&=k\ln\frac{n_2}{n_1+1}\cong k\ln\frac{n_2}{n_1}\end{aligned}$$

(2) 热库的熵变

$$\Delta S_2=\frac{E_2-E_1}{T}$$

(3) 由 $\Delta S_1+\Delta S_2=0$，得

$$\frac{n_2}{n_1}=\exp\left(-\frac{E_2-E_1}{kT}\right)$$

6.15　考虑一系统，它由 $N(N\gg1)$个可分辨，不能自由运动，无相互作用的原子组成. 每个原子可以占据两个非简并能级：$0,\varepsilon>0$，E/N 为每个原子的平均能量.

(1) E/N 的最大可能值是多少？系统不一定处于热平衡态. 如果系统处于热平衡(当然是正温度范围内)，E/N 可达到的最大值是多少？

(2) 在热平衡下，由 E/N 来计算每个原子的熵 S/N.

解 (1) 系统不一定处于热平衡态时，E/N 的最大可能值为 ε；系统在正温度下处于热平衡态时，E/N 的最大可达到值为 $\varepsilon/2$，对应 $T\to\infty$.

(2) 平均能量为 E/N 时，有 E/ε 个粒子处于能量为 ε 的态，这时微观态数为

$$\Omega=\frac{N!}{\left(\frac{E}{\varepsilon}\right)!\left(N-\frac{E}{\varepsilon}\right)!}$$

熵

$$S=k\ln\frac{N!}{\left(\frac{E}{\varepsilon}\right)!\left(N-\frac{E}{\varepsilon}\right)!}$$

若$\frac{E}{\varepsilon}\gg1$，$\left(N-\frac{E}{\varepsilon}\right)\gg1$，有

$$\begin{aligned}\frac{S}{N}&=k\left[\ln N-\frac{E/\varepsilon}{N}\ln\frac{E}{\varepsilon}-\left(1-\frac{E/\varepsilon}{N}\right)\ln\left(N-\frac{E}{\varepsilon}\right)\right]\\&=k\left[\frac{E}{N\varepsilon}\ln\frac{N\varepsilon}{E}+\left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)\ln\frac{1}{1-\frac{E}{N\varepsilon}}\right]\end{aligned}$$

6.16 一个无相互作用的 N 粒子系统，每个粒子的位置固定并具有磁矩 μ，把这系统放入磁场 H 中，每个粒子将处于 $E=0$ 或 $E=2\mu H$ 的能级上. 粒子看作是可区分的.

(1) 体系的熵可表示为

$$S=k\ln\Omega(E)$$

式中，k 为玻尔兹曼常量，E 为体系的总能量. 解释 $\Omega(E)$的物理意义.

(2) 把 S 用占据在上能级上的粒子数 n 来表达，并粗略地画出 $S(n)$的图像.

(3) 用一个积分近似计算 $\ln n!$，从而导出 Stirling 公式

$$\ln n!\approx n\ln n-n\quad(n\text{ 很大})$$

(4) 利用(3)的结果重新表达(2)的结果. 求函数 $S(n)$的极值点.

(5) 把 E 看作连续变量，证明体系可以具有负温度.

(6) 为什么这里可以出现负温度而盒子中的气体系统则不能？

解 (1) $\Omega(E)$是能量为 E 时系统所有可能的微观状态数.

$$0\leqslant E\leqslant N\varepsilon,\quad \varepsilon=2\mu H$$

(2) 由于粒子是可区分的，所以

$$\Omega=\frac{N!}{n!(N-n)!}$$

$$S=k\ln\frac{N!}{n!(N-n)!}=S(n)$$

故

$$S(n=0)=S(n=N)=0$$

我们预期(将在下面证明)$S_{\max}$出现在 $n=N/2$ 处. $S(n)$的图像如图 6.3.

(3) $\qquad \ln n!=\sum_{m=1}^{n}\ln m\approx\int_1^n\ln x\mathrm{d}x=n\ln n-n+1\approx n\ln n-n\quad(\because n\text{ 很大})$

(4)
$$\frac{S}{k}\approx N\ln\frac{N}{N-n}-n\ln\frac{n}{N-n}$$

由

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}n}=\frac{N}{N-n}-1-\ln n-\frac{n}{N-n}+\ln(N-n)=0$$

当 $n=N/2$ 时，$S=S_{\max}$.

(5) 因为 $E=n\varepsilon$，故 $E=\frac{1}{2}N\varepsilon$ 时，$S=S_{\max}$. 当 $E>N\varepsilon/2$ 时，$\frac{\partial S}{\partial E}<0$. 因为 $\frac{1}{T}=\frac{\partial S}{\partial E}$，所以 $E>\frac{1}{2}N\varepsilon$ 时，$T<0\mathrm{K}$.

(6) 根本原因在于这里单粒子能级是有界的，对于气体体系，其单粒子能级没有上界，从而熵是 E 的单调上升函数，不会出现负温度.

从能量的角度来看，我们可以说负温度系统比任何正温度系统更“热”.

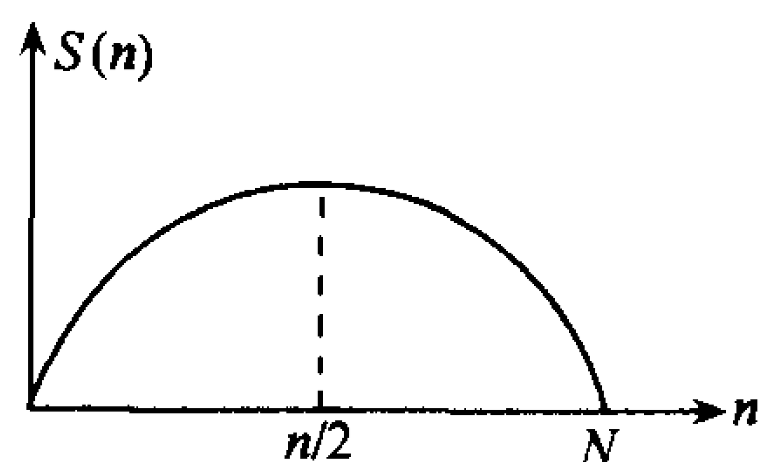


图 6.3

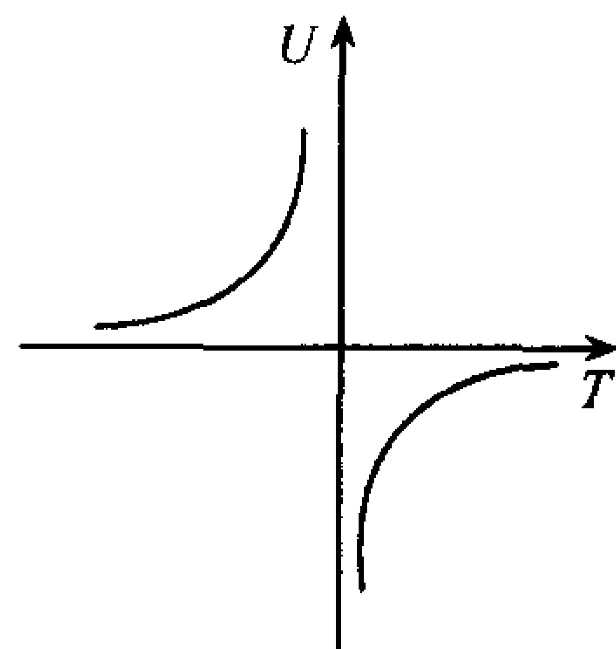


图 6.4

6.17　在磁场中，一理想顺磁体的熵近似表为

$$S=S_0-CU^2$$

式中，U 为自旋系统的能量，当系统的力学参量固定时，C 为常数.

(1) 由温度的定义决定自旋系统能量 U 与温度 T 的函数关系；

(2) 对一切 T 值($-\infty<T<+\infty$)，画出 U 随 T 的变化图；

(3) 简单叙述你所能给出的负温度的物理意义.

解　(1) 由温度的定义

$$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V=-\frac{1}{2CU}$$

因此有

$$U=-\frac{1}{2CT}$$

(2) 假定 $C>0$，则 U 随 T 的变化图如图 6.4 所示.

(3) 在正常情况下，能量高的状态的粒子数一定比能量低的状态的粒子数少. 负温度的物理意义是激发态上占据的粒子数比基态中的粒子数要多. 这相当于磁矩逆着磁场方向排列的粒子数要比顺着磁场排列的粒子数多. 系统在负温度状态比在正温度状态具有更高的能量.

四、两能级体系——熵、分布函数、晶体模型

6.18　自旋 1/2 的离子从顺磁向铁磁转变时，mol 比热容与温度的关系为：当温度 $T_0/2<T<T_0$ 时，$c=c_{max}(2T/T_0-1)$；否则，$c=0$. 见图 6.5. 试用基本常数给出 c_{max}. 这是一个高度简化的理论.

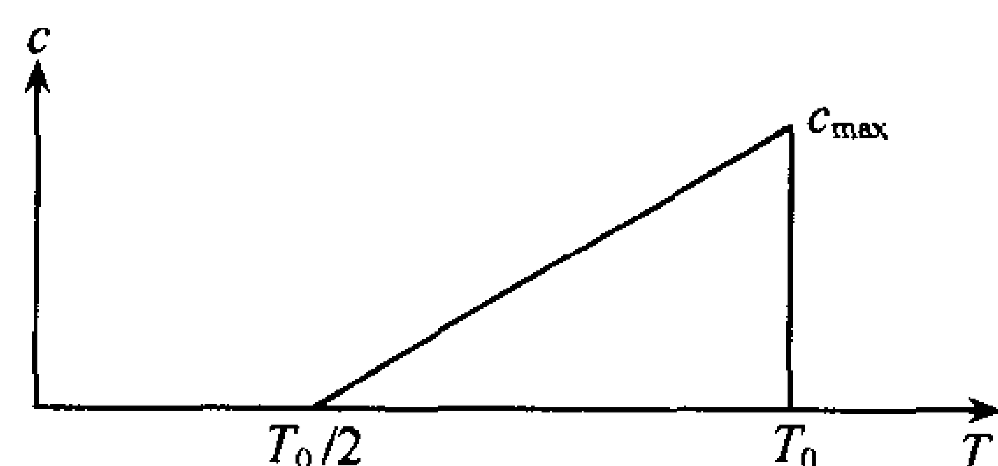


图 6.5

解　比热 c 与熵 S 的关系为

$$c=T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T} \tag{1}$$

这样，当物体的温度从 $T=0\mathrm{K}$ 增加到 $T>T_0$ 时，熵的改变量为

$$\Delta S=\int_0^T\frac{c\mathrm{d}T}{T}=\int_{T_0/2}^{T_0}\frac{c\mathrm{d}T}{T}=c_{max}(1-\ln 2) \tag{2}$$

为了计算 c_{max}，需要用另一种方法重新计算 ΔS. 这可由熵的玻尔兹曼公式得到. 这个公式为 $S=k\ln W$，W 是体系的微观状态数，k 是玻尔兹曼常量. 按照铁磁性质，在 $T=0\mathrm{K}$ 时，$W=1$，因而 $S=0$. 当 $T\geqslant T_0$ 时，体系具有最大熵，因为它不再吸热；这时，所有自旋彼此不相关. 因而

$$W(T\geqslant T_0)=2^N \tag{3}$$

式中 N 是自旋的个数. 对 1mol 物质，$N=N_A$，N_A 为阿伏伽德罗数. 这样

$$\Delta S=N_A\cdot k\ln 2=R\ln 2 \tag{4}$$

比较 ΔS 的两个表达式(2)与(4)，我们可得

$$c_{max}=\frac{R\ln 2}{1-\ln 2} \tag{5}$$

6.19　一个理想晶体由 N 个原子构成. 如果有 $n(n\ll N)$个原子从晶体内部的格点移到了晶体表面，晶体就变成了具有 Schottky 型缺陷的非理想晶体. 设晶体处于热平衡态，温度为 T；w 是把一个原子从晶体内部的格点移到晶体表面所必须做的功. 试证明，如果 $w\gg kT$，则下式成立

$$n=N\exp\left(-\frac{w}{kT}\right)$$

解　取原子在晶体格点上的能量为 $\varepsilon_1=0$，原子在晶体表面上的能量为 $\varepsilon_2=w$. 给定晶体的一个分布$(\varepsilon_1,N_1;\varepsilon_2,N_2)$，它满足条件 $N_1+N_2=N$ 和 $N_1\varepsilon_1+N_2\varepsilon_2=E$，$E$ 是晶体的能量. 这里，N 既是原子数，也是晶体格点数；N_1 是晶体格点上的原子数，或被原子占有的格点数；N_2 是格点上的空位数，亦即晶体表面上的原子数. 在这个分布下，晶体的量子态数为

$$W=\frac{N!}{N_1!\cdot N_2!} \tag{1}$$

令 $L=\ln W+\alpha\left(N-\sum_{i=1}^{2}N_i\right)+\beta\left(E-\sum_{i=1}^{2}N_i\varepsilon_i\right)$，$\alpha$ 和 β 为两个 Lagrange 不定乘子；则按照等概率原理或最概然原理，晶体原子的最概然分布由方程 $\partial L/\partial N_i=0$ 决定. 由此可

得

$$N_1 = \exp[-(\alpha + \beta\varepsilon_1)] = \exp(-\alpha) \tag{2}$$

$$N_2 = \exp[-(\alpha + \beta\varepsilon_2)] = \exp[-(\alpha + \beta w)] \tag{3}$$

式中，$\beta = 1/kT$. 取 $N_2 = n$，则 $N_1 = N - n$. 因 $n \ll N$，有 $N_1 \approx N$. 这样，由式(2)和式(3)，我们可得晶体表面上的最概然原子数为

$$n = N\exp\left(-\frac{w}{kT}\right) \tag{4}$$

6.20　一晶体有 N 个原子，并具有 Frenkel 缺陷. 正常位置的个数与间隙位置的个数分别为 N 和 N'. 原子在正常位置及间隙位置时，能量分别为 ε_1 与 ε_2，$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = w > 0$.

(1) 导出最概然填隙原子数 n 与温度 T 的函数关系(假定 $n, N, N' \gg 1$)；

(2) 按玻尔兹曼关系，给出熵的表达式；而后，按自由能取极小值的要求，再次导出最概然填隙原子数 n 与温度 T 的函数关系；

(3) 如果 $N' = N$，$n \ll N$，试简化 n 与 T 的函数关系.

解　(1) 按等概率原理或最概然原理，由微观状态数取极大值导出最概然填隙原子数 n 与温度 T 的函数关系. 对给定的分布(ε_l, N_l)，$l = 1, 2$，晶体的微观状态数 W 为

$$W = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \cdot \frac{N'!}{N_2!(N' - N_2)!} \tag{1}$$

利用 Stirling 公式，由式 (1) 可得

$$\delta\ln W = -[\ln N_1 - \ln(N - N_1)]\delta N_1 - [\ln N_2 - \ln(N' - N_2)]\delta N_2 \tag{2}$$

把式(2)代入下式

$$\delta\ln W - \alpha\sum_{l=1}^{2}\delta N_l - \beta\sum_{l=1}^{2}\varepsilon_l\delta N_l = 0 \tag{3}$$

式中，α 和 β 是两个 Lagrange 不定乘子，$\beta = 1/kT$，T 为温度，k 是玻尔兹曼常量，我们可得

$$\frac{N - N_1}{N_1} = \exp(\alpha + \beta\varepsilon_1) \tag{4}$$

和

$$\frac{N' - N_2}{N_2} = \exp(\alpha + \beta\varepsilon_2) \tag{5}$$

因为 $N_1 = N - n$，$N_2 = n$，$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = w$，由式(4)与式(5)，我们可得

$$\frac{n^2}{(N - n)(N' - n)} = \exp(-\beta w) = \exp\left(-\frac{w}{kT}\right) \tag{6}$$

(2) 自由能取极小值导出最概然填隙原子数 n 与温度 T 的函数关系. 晶体的熵 $S = k\ln W(n)$，式中

$$W(n) = \frac{N!}{n!(N - n)!} \cdot \frac{N'!}{n!(N' - n)!} \tag{7}$$

晶体的能量 $U = (N - n)\varepsilon_1 + n\varepsilon_2 = N\varepsilon_1 + nw$. 这样，晶体的自由能 $F = U\text{-}TS$ 为

$$F = N\varepsilon_1 + nw - kT\ln W(n) \tag{8}$$

利用式(7)和式(8)，我们可得

$$\frac{\partial F}{\partial n}=w-kT\frac{\partial \ln w(n)}{\partial n}=w+kT[2\ln n-\ln(N-n)-\ln(N'-n)] \tag{9}$$

这样，由 $\partial F/\partial n=0$，我们再次得到式(6).

(3) 如果 $N'=N, N\gg n$，则由式(6)，我们得到

$$n=N\exp\left(-\frac{w}{2kT}\right) \tag{10}$$

6.21 一个单原子晶体有 $N\approx 10^{23}$个原子，它们分处在两个不同的势阱中."O"代表格点或"正常位置"、"X"代表"间隙位置"，"正常位置"数与"间隙位置"数均是 N 个.原子在 X 位置时的能量比在 O 位置时的能量高 ε.

(1) 假定在 O 位置的原子只能跳入 8 个最近邻的位置，$N\gg n\gg 1$.计算晶体在间隙位置上有 n 个原子时的熵.

(2) 假定 O 点阵的 n 个空位("空穴")与被占的 n 个间隙位置无关，重复 (1) 中熵的计算.

(3) 在低温下，$kT\ll\varepsilon$，试对上述 (1) 与 (2) 两种情况，分别计算被占间隙位置所占的比.忽略原子间的相互作用.

解 一个宏观状态的熵 S 与它所含微观状态的个数 W 的自然对数成正比，$S=k\ln W$，式中 k 是玻尔兹曼常数.

(1) 假定在 O 位置的原子只能跳入 8 个最近邻的位置，$N\gg n\gg 1$.有 n 个原子跳入间隙位置时，跳跃方式数为从 N 个 原子中取出 n 个原子的组合数

$$\binom{N}{n}=\frac{N!}{n!\cdot(N-n)!} \tag{1}$$

这些原子中的每一个原子都能进入 8 个位置中的任一个位置，因而总的占住方式数或微观状态数为

$$W=8^n\cdot\binom{N}{n} \tag{2}$$

因为 $n\ll N$，我们在这里已假定不会有两个原子跳入同一个间隙位置.按熵的玻尔兹曼公式 $S=k\ln W$，由式(2)，我们可得晶体的熵

$$S=k\left(n\ln 8+\ln\frac{N!}{n!(N-n)!}\right) \tag{3}$$

利用 Stirling 近似，略去 n/N 量级的项，我们得到

$$S\approx kn\left(\ln 8+\ln\frac{N}{n}\right)\approx kn\ln\frac{N}{n} \tag{4}$$

(2) 假定 O 点阵的 n 个空位("空穴")与被占的 n 个间隙位置无关.被占的 O 位置与已被占的 X 位置不相关，则体系的总的被占住方式数 W 或简并度 g 是空穴 O 点阵的简并度与被占位置 X 点阵的简并度的乘积.这两种简并度中的每一个都为方程 (1) 给定.因此，

$$W=g=\binom{N}{n}^2 \tag{5}$$

这样，晶体的熵 S 为

$$S \approx 2kn\ln\frac{N}{n} \tag{6}$$

(3) $kT \ll \varepsilon$ 时的低温情况. 我们可以分别用热力学和统计力学理论讨论 $kT \ll \varepsilon$ 时的低温情况. 按热力学理论,温度 T 与熵 S、内能 U 及体积 V 有如下关系:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \tag{7}$$

因为 $U = n\varepsilon$, 我们能把式 (7) 改写为

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_V = \frac{\varepsilon}{T} \tag{8}$$

对情况 (1),利用方程 (4) 和 (8),我们可以得到被占间隙位置所占的比值为

$$\frac{n}{N} = 8\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \tag{9}$$

对情况 (2),利用方程 (6)与(8),我们可得

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{2kT}\right) \tag{10}$$

下面,在统计力学中来讨论. 一个体系处在具有能量 E 及简并度 g 的状态的概率 P 为

$$P = \frac{g\exp(-\beta E)}{Z} \tag{11}$$

式中,$\beta = 1/kT$, $E = n\varepsilon$, Z 是体系的配分函数(常数). 在情况(1),体系处在具有 n 个激发原子的状态的概率

$$P(n) \propto 8^n \cdot \binom{N}{n} \cdot \exp(-\beta n\varepsilon) \tag{12}$$

这个概率将在 n 的一个特定值 $\bar{n}$ 处取极大值,我们可由下式决定 $\bar{n}$:

$$\left(\frac{\partial \ln P(n)}{\partial n}\right)_{n=\bar{n}} = 0 \tag{13}$$

把式(12)代入式 (13),我们再次得到式 (9). 在情况 (2),原子占有 n 个间隙位置的概率

$$P(n) \propto \binom{N}{n}^2 \exp(-\beta n\varepsilon) \tag{14}$$

把式(14)代入式(13),我们可以再次得到式 (10).

6.22　考虑一理想晶格模型,它有 N 个格点和同样数目的空隙位置(即格点之间的位置,原子也可以占据在这样的位置上),E 是把一个原子从格点移到空隙位上所需要的能量. 用 n 表示平衡时占据空隙位的原子数目.

(1) 系统内能是多少?

(2) 系统熵是多少? 给出 $n \gg 1$ 的渐近表达式;

(3) 温度为 T 时,晶体中有多少缺陷,即 n 是多少? (设 $n \gg 1$).

解　(1) 如果把无原子占据空位的晶体内能记为 U_0,则有 n 个空位被占时,晶体内能为 $U = U_0 + nE$.

(2) 从 N 个格点中取出 n 个原子有 C_N^n 种取法,放到 N 个空位中又有 C_N^n 种放法,故微观状态数为 $\Omega = (C_N^n)^2$,所以,

$$S = k\ln\Omega = 2k\ln\frac{N!}{n!(N-n)!}$$

当 $n\gg 1$、$(N-n)\gg 1$ 时，由近似公式 $\ln n! = n\ln n - n$ 得

$$S = 2k[N\ln N - n\ln n - (N-n)\ln(N-n)]$$

(3) 自由能 $F=U_0+nE-TS$，温度和体积一定时，平衡态的自由能极小. 由 $\frac{\partial F}{\partial n}=0$ 得

$$n = \frac{N}{e^{E/2kT}+1}$$

五、两能级体系——熵、分布函数、张力、橡胶模型

6.23 一链条有 N 个节，每个节的长度为 a，所有节都处在 x 轴上. 若链条未受力，每个节都可等概率地向右与向左取向. 若链条受力 f，链条两个端点之间的距离为 L；链条处于热平衡，温度为 T.

(1) 求长度 L 的最概然值；

(2) 求长度 L 的方均根值 $\sqrt{\overline{L^2}}$；

(3) 求链条所受到的张力 f 的表达式，证明：如果 $L\ll Na$，则得到胡克定律（f 与 L 成正比）.

解 解法一：链条有 N 个节，每个节的长度为 a，所有节都处在 x 轴上. 链条内无张力时，一个节向右与向左取向时具有相同的能量；因而两种取向具有相同的概率. 如果链条受到向右的拉力而伸展，则节向右与向左取向具有不同的能量. 设向右取向时，节的能量为 $\varepsilon_1=-\varepsilon$；向左取向时，节的能量为 $\varepsilon_2=\varepsilon$. 这样，$\varepsilon_2-\varepsilon_1=2\varepsilon=fa$，式中 f 为节所受到的张力. fa 为一个节从向右取向转为向左取向时克服张力所做的功. 令 N_1 代表向右取向的节数，N_2 代表向左取向的节数，则对给定的 N,N_1,N_2，所有节的可能组合方式数为

$$W = \frac{N!}{N_1!\cdot N_2!} \tag{1}$$

节的取向数受到两个约束：$N_1+N_2=N$ 和 $N_1\varepsilon_1+N_2\varepsilon_2=E$，式中 E 是链条的能量. 按等概率原理或最概然原理，决定节的最概然分布的方程为

$$\frac{\partial}{\partial N_i}\left[\ln W + \alpha\left(N-\sum_{i=1}^{2}N_i\right)+\beta\left(E-\sum_{i=1}^{2}N_i\varepsilon_i\right)\right]=0 \tag{2}$$

式中，α 和 β 是两个 Lagrange 不定乘子，$\beta=1/kT$，T 为温度，k 是玻尔兹曼常量. 注意到 $N,N_1,N_2\gg 1$，利用 Stirling 公式，由式(1)与式(2)可得

$$N_i = \exp[-(\alpha+\beta\varepsilon_i)] \tag{3}$$

或者

$$N_i = \frac{N\exp(-\beta\varepsilon_i)}{Z} \tag{4}$$

式中，Z 是节的配分函数：

$$Z = \exp(-\beta\varepsilon_1)+\exp(-\beta\varepsilon_2) = \exp(\beta\varepsilon)+\exp(-\beta\varepsilon) \tag{5}$$

节向左取向时的能量 $\varepsilon_2=\varepsilon$ 大于向右取向时的能量 $\varepsilon_1=-\varepsilon$，因而向左取向的概率 $P_2=$

N_2/N 小于向右取向的概率 $P_1=N_1/N$. 在向右的拉力作用下，链条被拉长.

(1) 链长 L 的最概然值 L_m. 链长取值 L 时，$N_1=N/2+m$，$N_2=N/2-m$，式中 $m=L/2a$. 链条长度取值 L 的概率为

$$P(L)=\frac{N!}{N_1!\cdot N_2!}P_1^{N_1}P_2^{N_2} \tag{6}$$

在给定的温度及张力之下，方程 $\partial P(L)/\partial L=0$ 决定链长 L 的最概然值 L_m. 利用式(4)～式(6)，我们可得

$$L_m=Na\frac{\exp(2\beta\varepsilon)-1}{\exp(2\beta\varepsilon)+1}=N a\tanh(\beta\varepsilon) \tag{7}$$

在低温，当 $T\to 0\text{K}$ 或 $\beta\varepsilon\to\infty$ 时，$L_m\to Na$；在高温，当 $T\to\infty$ 或 $\beta\varepsilon\to 0$ 时，$L_m\to 0$. 如果张力 $f=0$，则能量 $\varepsilon=0$，因而最概然长度 $L_m=0$. 这与温度高低无关.

(2) 链长 L 的方均根值$\sqrt{\overline{L^2}}$. 一个节向右取向时对链长贡献长度 a，向左取向时贡献长度 $-a$. 这两种取向出现的概率分别为 $P_1=N_1/N=Z^{-1}\exp(\beta\varepsilon)$ 和 $P_2=N_2/N=Z^{-1}\exp(-\beta\varepsilon)$. 令第 i 个节的长度为 $x_i=\pm a$. 利用式(5)，链长 L 的平均值为

$$\overline{L}=\overline{\sum\nolimits_{i=1}^{N}x_i}=N\,\overline{x_i}=N a\tanh(\beta\varepsilon) \tag{8}$$

由式(8)可知，温度愈高，链长 L 的平均值$\overline{L}$愈小. 比较式(7)和式(8)，我们可得$\overline{L}=L_m$. L^2 的平均值为

$$\begin{aligned}\overline{L^2}&=\overline{\left(\sum\nolimits_{i=1}^{N}x_i\right)^2}=\sum\nolimits_{i=1}^{N}\overline{x_i^2}+\sum_{i\neq j}\overline{x_i}\cdot\overline{x_j}=N\,\overline{x_i^2}+N(N-1)\,\overline{x_i}^2\\&=Na^2+N(N-1)a^2\tanh^2(\beta\varepsilon)=Na^2[1+N\sinh^2(\beta\varepsilon)]\text{sech}^2(\beta\varepsilon)\end{aligned} \tag{9}$$

由式(8)和式(9)，在高温，当 $\beta\varepsilon\to 0$ 时，$\overline{L}\to 0$，$\overline{L^2}\to Na^2$；在低温，当 $\beta\varepsilon\to\infty$ 时，$\overline{L}\to Na$，$\overline{L^2}\to N^2a^2$. 如果张力 $f=0$，则能量 $\varepsilon=0$；因而由式(8)和式(9)，$\overline{L}=0$，$\overline{L^2}=Na^2$. 这与温度高低无关.

(3) 链条内的张力 f. 解法一：由 $f=\varepsilon/a$，$\beta=1/kT$ 及式(8)，我们可得

$$f=\frac{kT}{a}\text{Arc}\tanh\left(\frac{\overline{L}}{Na}\right) \tag{10}$$

当温度较高，$\varepsilon/kT<1$ 时，$\tanh(\varepsilon/kT)\approx\varepsilon/kT$. 由式(8)，我们得到胡克定律

$$f=\frac{kT}{Na^2}\overline{L} \tag{11}$$

解法二：利用 Stirling 公式，及 $N_1=N/2+m$，$N_2=N/2-m$，$m=L/2a$，由式(1)可得

$$\ln W(N,m)=\ln W(N,0)-\frac{2m^2}{N} \tag{12}$$

因而，我们有

$$W(N,m)=W(N,0)\exp\left(-\frac{2m^2}{N}\right) \tag{13}$$

这样，利用熵的玻尔兹曼关系式 $S=k\ln W$，我们由式(13)得到

$$S=k\ln W(N,0)-\frac{2km^2}{N} \tag{14}$$

令 F 为链条的自由能. 由热力学方程 $\mathrm{d}F=-S\mathrm{d}T+f\mathrm{d}\overline{L}$，可得

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\bar{L}} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \bar{L}}\right) \tag{15}$$

在热力学平衡态，$m=\bar{m}=\bar{L}/2a$. 因此，由式(14)和式(15)，我们有

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\bar{L}} = \frac{k\bar{L}}{Na^2} \tag{16}$$

对式(16)取积分即得到式(11)，也即胡克定律.

6.24　橡皮棒的弹性可以用 N 个分子首尾相连构成的一维聚合物来模拟(图 6.6). 无外力时，分子间连键的方向等概率地取 0°或 180°.

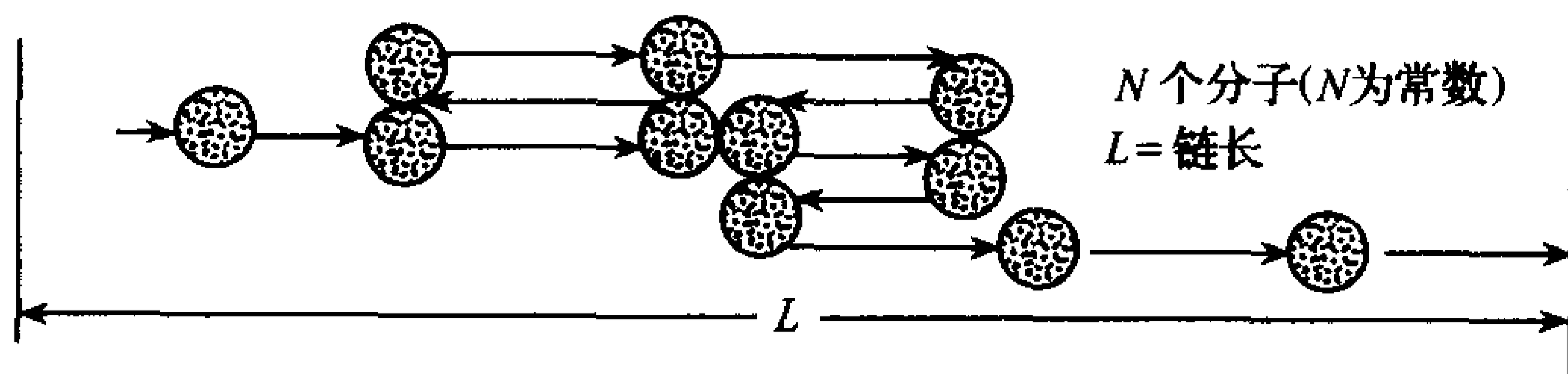


图 6.6

(1) 棒总长为 2md，d 为一个分子的长度. 微观态数为 $g(N,m)=\dfrac{2N!}{\left(\dfrac{N}{2}+m\right)!\left(\dfrac{N}{2}-m\right)!}$，阐明你得到这个结果的理由；

(2) 对于 $m \ll N$，这表达式成 $g(N,m)\approx g(N,0)\mathrm{e}^{-2m^2/N}$，求系统的熵对链长 L 的依赖关系($N\gg 1, L\ll Nd$)；

(3) 求保持长度 L 所要的外力($L\ll Nd$)；

(4) 不借助(3)的结果，对任意长度 L，求力与长度 L 的关系($N\gg 1$).

解　(1) 设有 N_+ 个键方向是 0°，N_- 个键方向是 180°，则

$$N_+ - N_- = 2m,\quad N_+ + N_- = N$$

故

$$N_+ = \frac{N}{2}+m,\quad N_- = \frac{N}{2}-m$$

这时应有 $N!/(N_+!\,N_-!)$ 种排列方式. 考虑到对每种排列，把键反向也得到总长为 2md，故微观态数为

$$g = \frac{2N!}{\left(\dfrac{N}{2}+m\right)!\left(\dfrac{N}{2}-m\right)!}$$

(2) 利用上式和 Stirling 公式，在 $m\ll N$ 时，$g(N,m)\approx g(N,0)\mathrm{e}^{-2m^2/N}$，系统熵为

$$S = k\ln g(N,m) = k\ln g(N,0) - \frac{kL^2}{2Nd^2}$$

(3) 由热力学方程 $\mathrm{d}F=-S\mathrm{d}T+f\mathrm{d}L$，故

$$\left(\frac{\partial f}{\partial L}\right)_L = -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = \frac{kL}{Nd^2}$$

$$f = \frac{kTL}{Nd^2} + C$$

注意到 $L=0$ 时 $f=0$，有 $C=0$，

$$f=\frac{kTL}{Nd^2}$$

（4）当施以外力 f 时，考虑单个键，取 0°和 180°的概率分别与 e^{α}，$e^{-\alpha}$成正比，其中 $\alpha=\frac{fd}{kT}$，有

$$\bar{l}=d\,\frac{e^{\alpha}-e^{-\alpha}}{e^{\alpha}+e^{-\alpha}}=d\tanh\alpha$$

聚合物长是各键平均长度之和，即

$$L=N\bar{l}=Nd\tanh\left(\frac{fd}{kT}\right)$$

6.25 如图 6.7 所示，一个一维的键由 $n\gg 1$ 个节组成，当节和链平行时，节的长度为 a，当节和链垂直时，长度为零. 每个节只有这两个非简并的状态，链长是 nx.

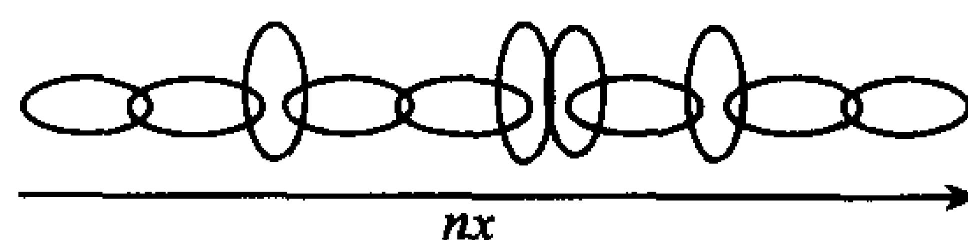


图 6.7

（1）用 x 表出链的熵；

（2）求温度 T、张力 F 和长度 nx 之间的关系，设铰点可以自由活动；

（3）什么情况下你的结论给出胡克定律？

解 （1）链长为 nx，则有 $m=n\,\frac{x}{a}$个节是与链平行的. 故微观状态数为

$$\Omega=C_n^m=\frac{n!}{m!(n-m)!}$$

因而，熵

$$S=k\ln\Omega=k\ln\frac{n\,!}{\left(\frac{x}{a}n\right)!\,\left(n-\frac{x}{a}n\right)!}$$

（2）在张力 F 的作用下，每个节的垂直和平行态的能量差为 Fa. 每个节的平均长度

$$l=\frac{ae^{Fa/kT}}{1+e^{Fa/kT}}$$

故

$$nx=nl=\frac{nae^{Fa/kT}}{1+e^{Fa/kT}}$$

（3）高温下，

$$L=nx=na\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\,\frac{Fa}{kT}\right)$$

给出胡克定律：

$$F=\alpha(L-L_0)$$

式中，$\alpha=2kT/na^2$，$L_0=na/2$.

第七章　系 综 理 论

一、与热库相接触的近独立粒子的热平衡体系

7.1　一个 N 粒子体系，温度为 T. 在计算能量时，可忽略粒子间的相互作用. 每个粒子有三个非简并能级：$0, \varepsilon_1, \varepsilon_2$，并且 $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1 > 0$. 试用正则系综导出体系的配分函数，自由能及熵. 取两种近似：

(1) $kT \ll \varepsilon_2$；

(2) $kT \gg \varepsilon_1$.

解　体系的每个粒子有三个非简并能级：$0, \varepsilon_1, \varepsilon_2$，并且 $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1 > 0$. 设三个单粒子能级上的占有数分别为 N_0, N_1, N_2，则体系的粒子数 $N = N_0 + N_1 + N_2$，体系的能量 $E = N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2$. 体系的配分函数为

$$Z = \sum_{\{\text{量子态}\}} \exp(-\beta E) \tag{1}$$

式中，$\beta = 1/kT$，k 是玻尔兹曼常量. 因为在式(1)中，负指数函数随着 E 的增加衰减很快，并且 $N \gg 1$，我们假定在式(1)的求和中可以取热力学极限：$N \to \infty$，$E \to \infty$，E/N 有限. 这样，式(1)可化为

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{N_0=1}^{N}\left[\sum_{N_1=0}^{\infty}\exp(-\beta N_1\varepsilon_1) \cdot \sum_{N_2=0}^{\infty}\exp(-\beta N_2\varepsilon_2)\right] \\ &= [1-\exp(-\beta\varepsilon_1)]^{-N} \cdot [1-\exp(-\beta\varepsilon_2)]^{-N} \end{aligned} \tag{2}$$

由式(2)，体系的自由能为

$$F = -kT\ln Z = NkT\{\ln[1-\exp(-\beta\varepsilon_1)] + \ln[1-\exp(-\beta\varepsilon_2)]\} \tag{3}$$

由式(2)，体系的熵为

$$\begin{aligned} S &= k\left(\ln Z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right) \\ &= -Nk\{\ln[1-\exp(-\beta\varepsilon_1)] + \ln[1-\exp(-\beta\varepsilon_2)]\} \\ &\quad + Nk\beta\left[\frac{\varepsilon_1}{\exp(\beta\varepsilon_1)-1} + \frac{\varepsilon_2}{\exp(\beta\varepsilon_2)-1}\right] \end{aligned} \tag{4}$$

(1) 当 $kT \ll \varepsilon_2$ 或 $\beta\varepsilon_2 \gg 1$ 时，$\exp(-\beta\varepsilon_2) \approx 0$，式(2)～(4)分别化为

$$Z = [1-\exp(-\beta\varepsilon_1)]^{-N} \tag{5}$$

$$F = NkT\ln[1-\exp(-\beta\varepsilon_1)] \tag{6}$$

$$S = Nk\left\{-\ln[1-\exp(-\beta\varepsilon_1)] + \frac{\beta\varepsilon_1}{\exp(\beta\varepsilon_1)-1}\right\} \tag{7}$$

(2) 当 $kT \gg \varepsilon_1$ 或 $\beta\varepsilon_1 \ll 1$ 时，$\exp(\beta\varepsilon_1) \approx 1 + \beta\varepsilon_1$，式(2)～(4)分别化为

$$Z = \{\beta\varepsilon_1[1-\exp(-\beta\varepsilon_2)]\}^{-N} \tag{8}$$

$$F = NkT\{\ln(\beta\varepsilon_1) + \ln[1 - \exp(-\beta\varepsilon_2)]\} \tag{9}$$

$$S = Nk\left\{1 - \ln(\beta\varepsilon_1) - \ln[1 - \exp(-\beta\varepsilon_2)] + \frac{\beta\varepsilon_2}{\exp(\beta\varepsilon_2) - 1}\right\} \tag{10}$$

7.2　两个体系的总配分函数. 体系 1 与 体系 2 各自的配分函数分别为 Z_1 和 Z_2. 试证:当这两个独立体系在相同温度下热接触构成体系 1+2 时,其配分函数 $Z_{1+2}=Z_1\cdot Z_2$;由此可以推知,内能等热力学量具有可加性. 试证明之.

解　设 E_{1i}和 E_{2j}分别为体系 1 和体系 2 的能级,则体系 1 与体系 2 各自的配分函数分别为

$$Z_1 = \sum_{\{\text{量子态}\}} \exp\left(-\frac{E_{1i}}{kT}\right) \tag{1}$$

$$Z_2 = \sum_{\{\text{量子态}\}} \exp\left(-\frac{E_{2j}}{kT}\right) \tag{2}$$

体系 1 的内能 U_1 与体系 2 的内能 U_2 分别为

$$U_1 = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1 \tag{3}$$

$$U_2 = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_2 \tag{4}$$

当两个独立体系在相同温度下热接触构成体系 1+2 时,体系 1+2 的能级 $E_{ij}=E_{1i}+E_{2j}$,体系 1+2 的配分函数为

$$\begin{aligned} Z_{1+2} &= \sum_{\{\text{量子态}\}} \exp\left(-\frac{E_{1i} + E_{2j}}{kT}\right) \\ &= Z_1 \cdot Z_2 \end{aligned} \tag{5}$$

由式(1)~(5)可得,体系 1+2 的内能 U_{1+2}为

$$U_{1+2} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_{1+2} = U_1 + U_2 \tag{6}$$

即体系的内能具有可加性. 由式(6),体系 1+2 的比热容 c_{1+2}为体系 1 的热容量 c_1 与体系 2 的热容量 c_2 之和:$c_{1+2}=c_1+c_2$. 体系的熵的表达式为 $S=k(\ln Z-\beta\partial\ln Z/\partial\beta)$. 因此,熵也具有这个性质. 这样,体系的焓、自由能、吉布斯函数等也都具有可加性.

7.3　在一个边长为 10^{-2}cm 的盒子中,有 10^{10}个全同的无自旋粒子,它们遵守经典统计. 粒子质量 $m=m_e$,m_e 是电子质量. 粒子间的相互作用很弱;粒子与盒子间有两种相互作用:一种是吸引,这导致在盒子中心附近有一个束缚态,能量为 $\Phi=-1$eV　;另一种是强排斥,它阻止粒子通过盒壁逃逸. 在什么温度下,盒内压强为 1atm.

解　气体的粒子间相互作用很弱;粒子与盒子间有两种相互作用:一种是吸引,这导致在盒子中心附近有一个束缚态,能量为 $\Phi=-1$eV;另一种是强排斥,它阻止粒子通过盒壁逃逸. 这样,气体粒子的能量为 $p_i^2/2m$ 或 Φ,式中,p_i 为粒子 i 的动量,$\Phi=-1$eV 是粒子束缚态的能量. 气体的配分函数为

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{\text{量子态}\}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \left[\frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty p^2\exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right)\mathrm{d}p + \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right)\right]^N \\ &= \left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} + \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right)\right]^N \end{aligned} \tag{1}$$

由式(1)，气体的压强为

$$P=kT\left(\frac{\partial}{\partial V}\ln Z\right)_T=\frac{NkT}{V}\left[1+\frac{1}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right)\right]^{-1} \tag{2}$$

式中，$m=m_e=9.11\times10^{-31}\mathrm{kg}$，$k=1.381\times10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}$，$h=6.626\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}$，$N=1.000\times10^{10}$，$V=1.000\times10^{-12}\mathrm{m^3}$，$\Phi=-1\mathrm{eV}=-1.602\times10^{-19}\mathrm{J}$. 令 $P=1\mathrm{atm}=1.033\times10^5\mathrm{N\cdot m^{-2}}$. 把 P 代入式(2)并忽略括弧中的第二项，可得

$$T_0=\frac{PV}{Nk}=7.48\times10^5\mathrm{K} \tag{3}$$

令 $\xi=V^{-1}(h^2/2\pi mkT_0)^{3/2}=6.4\times10^{-19}$，$\eta=-\Phi/kT_0=0.0155$，$T=T_0-\Delta T$. 因为 ξ 和 η 都远小于 1，ΔT 必定远小于 T_0. 把它们代入式(2)，可得

$$\Delta T=\xi T_0=4.9\times10^{-13}\mathrm{K} \tag{4}$$

因此，实际上，就是在 $T=T_0=7.48\times10^5\mathrm{K}$ 时，气体的压强 $P=1\mathrm{atm}$.

7.4　一半径为 R 的球形容器，盛有 N 个非相对论的不可区分的粒子，粒子间没有相互作用. 每个粒子都被一个恒力 f 向球心吸引. 在球心，粒子的势能为零.

(1) 利用正则分布导出气体自由能 F 的表达式；对 $fR\gg kT$ 与 $fR\ll kT$ 两种极端的情况，给出展开式的首项；

(2) 试从物理上解释，为什么能预期盒子的体积 $V=4\pi R^3/3$ 会被一个有效体积 V_{eff} 所代替. V_{eff}的量级是什么？

(3) 在上述两种极限情况下，气体的压强 P 及熵 S 与温度 T 和半径 R 的关系是什么？

解　在半径为 R 的球形容器中，每个粒子都被一个恒力 f 向球心吸引. 气体的能量为

$$E=\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{p_i^2}{2m}+fr_i\right) \tag{1}$$

式中，p_i 和 r_i 分别为粒子 i 的动量与位置矢径. 气体的配分函数为

$$\begin{aligned}Z&=\sum_{\text{量子态}}\exp(-\beta E)=\frac{1}{N!h^{3N}}\int\exp(-\beta E)\mathrm{d}\Omega\\&=\frac{1}{N!}\left\{\frac{1}{h^3}\int\exp\left[-\beta\left(\frac{p^2}{2m}+fr\right)\right]\mathrm{d}\omega\right\}^N=\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2}V_{\mathrm{eff}}^N\end{aligned} \tag{2}$$

式中，$\beta=1/kT$，k 是玻尔兹曼常量，$\mathrm{d}\Omega$ 是气体的相空间体积元，$\mathrm{d}\omega=\mathrm{d}\boldsymbol{r}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{p}$. 在这个配分函数的表达式中，盒子的体积 V 被一个有效体积 V_{eff}所代替. 有效体积为

$$V_{\mathrm{eff}}=4\pi\int_0^R r^2\exp(-\beta fr)\mathrm{d}r=\frac{8\pi}{(\beta f)^3}-\frac{4\pi}{\beta f}\left[R^2+\frac{2R}{\beta f}+\frac{2}{(\beta f)^2}\right]\exp(-\beta fR) \tag{3}$$

(1) 气体的自由能 $F=-kT\ln Z$. 由式(2)，我们可得

$$F=-\frac{3}{2}NkT\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)+NkT\ln\left(\frac{N}{V_{\mathrm{eff}}}\right)-NkT \tag{4}$$

当 $fR\gg kT$，即 $\beta fR\gg1$ 时，式(3)和式(4)分别化为

$$V_{\mathrm{eff}}=\frac{8\pi}{(\beta f)^3}=8\pi\left(\frac{kT}{f}\right)^3 \tag{5}$$

$$F=-\frac{3}{2}NkT\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)+NkT\ln\left[\frac{N}{8\pi}\left(\frac{f}{kT}\right)^3\right] \tag{6}$$

当 $fR\ll kT$，即 $\beta fR\ll 1$ 时，式(3)和式(4)分别化为

$$V_{\text{eff}}\approx(1-3\beta fR/4)V\approx V \tag{7}$$

$$F=-\frac{3NkT}{2}\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)+NkT\ln\left(\frac{N}{V}\right) \tag{8}$$

（2）向心引力会限制粒子的运动.如果引力势能远远大于热运动动能，即如果 $fr\gg kT$，大部分粒子将在半径为 r 的球体内运动；如果 $fR\ll kT$，粒子将在半径为 R 的整个球体内运动.这样，会存在一个有效体积 V_{eff}，它代表粒子的"有效活动区间"或"平均活动区间".当 $fR\gg kT$，即 $\beta fR\gg 1$ 时，$V_{\text{eff}}=\frac{8\pi}{(\beta f)^3}=8\pi\left(\frac{kT}{f}\right)^3\ll V$；当 $fR\ll kT$，即 $\beta fR\ll 1$ 时，$V_{\text{eff}}\approx(1-\beta fr/2)V\approx V$.

（3）气体的压强为

$$P=\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial}{\partial V}\ln Z\right)_\beta=\frac{N}{\beta}\left(\frac{\partial}{\partial V}\ln V_{\text{eff}}\right)_\beta=\frac{1}{V_{\text{eff}}}NkT\exp(-\beta fR) \tag{9}$$

在低温，当 $\beta fR\gg 1$ 时，式(9)化为

$$P=\frac{Nf}{8\pi}\left(\frac{f}{kT}\right)^2\exp\left(-\frac{fR}{kT}\right) \tag{10}$$

在高温，当 $\beta fR\ll 1$ 时，式(9)化为

$$P=nkT \tag{11}$$

式中，$n=N/V$ 为粒子数密度.由于有向心引力，在半径 r 不同的球形壳层中，粒子数密度 n 将不同，因而压强 p 也将不同.在式(10)中，$p=p(r=R)$.在式(11)中，$n=\bar{n}$.

气体的熵为

$$\begin{aligned}S&=k\left(\ln Z-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right)\\&=\frac{3Nk}{2}\ln\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)+Nk\ln V_{\text{eff}}+\frac{24\pi Nk}{(\beta f)^3V_{\text{eff}}}+\frac{3Nk}{2}-k\ln N!\\&\quad-\frac{4\pi Nk}{V_{\text{eff}}}\left[R^3+\frac{3R^2}{\beta f}+\frac{6R}{(\beta f)^2}+\frac{6}{(\beta f)^3}\right]\exp(-\beta fR)\end{aligned} \tag{12}$$

在低温，当 $\beta fR\gg 1$ 时，式(12)化为

$$S=\frac{3Nk}{2}\ln T-3Nk\ln\left(\frac{fR}{kT}\right)+S_0 \tag{13}$$

式中，S_0 是一个与 T 及 V 无关的量.在高温，当 $\beta fR\ll 1$ 时，式(12)化为

$$S=\frac{3Nk}{2}\ln T-Nk\ln\left(\frac{N}{V}\right)+S_0' \tag{14}$$

式中，S_0' 也是一个与 T 及 V 无关的量.

7.5　一个处于热平衡的体系，能量为 E，能量平均值为 $\bar{E}$.证明

（1）$$\overline{(E-\bar{E})^2}=kT^2c_V$$

式中，k 是玻尔兹曼常量，T 是体系的温度，c_V 是体系的等容比热容.

（2）当体系处于热平衡时，常常可以把体系的能量看成为是常量.

解　(1) 令 E_n 为体系的能级，g_n 是能级 E_n 的简并度. 体系的配分函数为

$$Z = \sum_n g_n \exp(-\beta E_n) \tag{1}$$

式中，$\beta=1/kT$. 体系的能量 E 的平均值为

$$\overline{E} = \frac{\sum_n E_n g_n \exp(-\beta E_n)}{\sum_n g_n \exp(-\beta E_n)} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z \tag{2}$$

体系的能量 E 的平方平均值为

$$\overline{E^2} = \frac{\sum_n E_n^2 g_n \exp(-\beta E_n)}{\sum_n g_n \exp(-\beta E_n)} = \frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\ln Z + \left(\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right)^2 = -\frac{\partial}{\partial\beta}\overline{E} + \overline{E}^2 \tag{3}$$

体系的内能 $U=\overline{E}$. 定容比热容 $c_V=(\partial U/\partial T)_V=\partial\overline{E}/\partial T$，或者

$$c_V = -\frac{1}{kT^2}\frac{\partial}{\partial\beta}\overline{E} \tag{4}$$

这样，由式(3)与式(4)，我们可得

$$\overline{(E-\overline{E})^2} = \overline{E^2} - \overline{E}^2 = kT^2 c_v \tag{5}$$

无论粒子间是否有相互作用，以上各式均成立.

(2) 为了估计体系能量的相对涨落量的大小，我们把体系看成是由近独立粒子构成的，取$\overline{E}\approx 3NkT/2$，因而 $c_v\approx 3Nk/2$. 由式(5)，我们可得

$$\sqrt{\frac{\overline{(E-\overline{E})^2}}{\overline{E}^2}} = \sqrt{\frac{kT^2c_v}{\overline{E}^2}} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{6}$$

对宏观体系，$N\approx 10^{23}$. 因此，体系能量的相对涨落量非常小. 换句话说，可以把体系的能量看成是常量.

7.6　金属表面积为 A. 把一个氦原子从金属表面移到无穷远处须做功 Φ. 氦原子间无相互作用，它们可在二维金属表面上自由运动. 如果氦气的体积为 V，压强为 p，温度为 T，并与金属处于热平衡，在单位金属表面上平均吸附的氦原子数是多少？按照题中所给的量及基本常数给出你的答案.

解　把一个氦原子从金属表面移到无穷远处须做功 Φ. 设气体中的氦原子数为 N_g，吸附在金属表面上的氦原子数为 N_s，则它们的能量分别为 $E_g=\sum_i p_i^2/2m$ 和 $E_s=\sum_j p_j^2/2m-N_s\Phi$；式中 p_i 和 p_j 分别为粒子 i 与 j 的动量. 计及粒子的全同性或粒子不可分辨，它们的配分函数分别为

$$Z_g = \frac{1}{N_g!}\cdot\frac{1}{h^{3N_g}}\int\exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)\mathrm{d}\Omega_g = \frac{1}{N_g!}\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V\right]^{N_g} \tag{1}$$

$$Z_s = \frac{1}{N_s!}\cdot\frac{1}{h^{2N_s}}\int\exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right)\mathrm{d}\Omega_s = \frac{1}{N_s!}\left[\frac{2\pi mkT}{h^2}A\exp\left(\frac{\Phi}{kT}\right)\right]^{N_s} \tag{2}$$

系统的总配分函数为

$$Z = Z_g\cdot Z_s \tag{3}$$

系统的自由能 $F=-kT\ln Z$. 因为 $N_g\gg 1$，$N_s\gg 1$，可以用 Stirling 近似，由式(1)～(3)，我

们可得

$$F=kTN_g\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{-3/2}\cdot\frac{N_g}{V}\right]+kTN_s\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{-1}\cdot\frac{N_s}{A}\right]-N_s\Phi \tag{4}$$

由式(4)，两部分氦气的化学势分别为

$$\mu_g=\frac{\partial}{\partial N_g}F=kT\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{-3/2}\cdot\frac{N_g}{V}\right] \tag{5}$$

$$\mu_s=\frac{\partial}{\partial N_s}F=kT\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{-1}\cdot\frac{N_s}{A}\right]-\Phi \tag{6}$$

两部分气体的平衡条件是 $\mu_g=\mu_s$. 把式(5)和式(6)代入这个平衡条件可得

$$N_s=\frac{Ah}{\sqrt{2\pi mkT}}\cdot\frac{N_g}{V}\exp\left(\frac{\Phi}{kT}\right) \tag{7}$$

又，气体状态方程为

$$pV=N_gkT \tag{8}$$

式中，p 是气体的压强. 由式(7)和式(8)，在单位金属表面上所吸附的氦原子数 $n=N_s/A$ 为

$$n=\frac{h}{k\sqrt{2\pi mk}}pT^{-3/2}\exp\left(\frac{\Phi}{kT}\right) \tag{9}$$

注意：为了避免佯谬，我们在计算配分函数时引用了“改正的玻尔兹曼计数”，即把粒子看作是不可区分的. 否则，在式(5)和式(6)中不含粒子数，由平衡条件给出的方程式(7)会导致一个佯谬. 事实上，这个佯谬等价于吉布斯佯谬. 两者都直接与是否计及粒子的全同性或粒子不可分辨有关.

7.7　气体的体积为 V，温度为 T. 气体由 N 个可区分的零静止质量粒子构成，粒子的能量 ε 和动量 p 有关系 $\varepsilon=cp$，c 为光速. 在区间 p 到 $p+\mathrm{d}p$ 内，单粒子状态的数目为 $4\pi Vp^2\mathrm{d}p/h^3$. 试求该气体的：

(1) 状态方程；

(2) 内能；并与普通非相对论气体的状态方程及内能加以比较.

解　气体的体积为 V，温度为 T. 气体由 N 个可区分的零静止质量粒子构成，粒子的能量 $\varepsilon=cp$，c 是光速，p 是粒子动量. 气体的能量为 $E=\sum_i\varepsilon_i=\sum_i cp_i$. 取连续化近似，则体系的配分函数为

$$\begin{aligned}Z&=\frac{1}{h^{3N}}\int\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\mathrm{d}V_1\cdots\mathrm{d}V_N\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}_1\cdots\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}_N=\left[\frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty p^2\exp\left(-\frac{cp}{kT}\right)\mathrm{d}p\right]^N\\&=\left[8\pi V\left(\frac{kT}{hc}\right)^3\right]^N\end{aligned} \tag{1}$$

气体的自由能 $F=-kT\ln Z$. 由式(1)，我们可得

$$F=-NkT\left\{3\ln T+\ln V+\ln\left[8\pi\left(\frac{k}{hc}\right)^3\right]\right\} \tag{2}$$

由式(2)和热力学方程 $\mathrm{d}F=-p\mathrm{d}V-S\mathrm{d}T$，气体的压强为

$$p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=nkT \tag{3}$$

式中，$n=N/V$ 为气体分子数密度. 式(3)就是气体的状态方程. 极端相对论气体的内能 $U=3pV$. 由式(3)可得

$$U=3NkT \tag{4}$$

或者，由内能是气体能量的统计平均值，我们有

$$U=\frac{1}{Z}\frac{1}{h^{3N}}\int E\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\mathrm{d}V_1\cdots\mathrm{d}V_N\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}_1\cdots\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}_N=kT^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\ln Z\right)_V=3NkT \tag{5}$$

这种气体的状态方程式(3)与非相对论理想气体的状态方程相同，但它的能量则为非相对论理想气体能量的两倍.

7.8 液体自由表面上的表面张力波具有色散关系 $\omega^2=\sigma k^3/\rho$，式中，ω 与 k 分别为液体表面波的圆频率与波数，σ 与 ρ 分别为液体的表面张力及密度. 这一关系对波长大于原子间距的那些波成立. 试计算热激发表面波对比热的贡献，并讨论低温极限. 注意

$$\int_0^\infty \frac{x^{4/3}}{\mathrm{e}^x-1}\mathrm{d}x\approx 1.685$$

解 设 q_i,p_i,ω_i 分别为液体表面自由度 i 上的简正坐标，动量及特征频率，Φ_0 为所有表面粒子都位于其平衡位置时的粒子间的相互作用能，表面波的能量为

$$E=\Phi_0+\sum\nolimits_{i=1}^{2N}\left(\frac{p_i^2}{2m}+\frac{m\omega_i^2q_i^2}{2}\right) \tag{1}$$

或者

$$E(\{n_i\})=\Phi_0+\sum\nolimits_{i=1}^{2N}\hbar\omega_i\left(n_i+\frac{1}{2}\right) \tag{2}$$

式中，量子数 $n_i=0,1,2\cdots$，$\hbar=h/2\pi$ 是普朗克常量. 由式(2)，表面波的配分函数为

$$Z=\sum\nolimits_{\{n_i\}}\exp[-\beta E(\{n_i\})]=\exp(-\beta\Phi_0)\prod\nolimits_i\frac{\exp(-\beta\hbar\omega_i/2)}{1-\exp(-\beta\hbar\omega_i)} \tag{3}$$

式中，$\beta=1/k_{\mathrm{B}}T$，T 是液体温度，k_{B} 是玻尔兹曼常量. 由式(3)，表面波的内能为

$$U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z=U_0+\sum\nolimits_{i=1}^{2N}\frac{\hbar\omega_i}{\exp(\beta\hbar\omega_i)-1} \tag{4}$$

式中，$U_0=\Phi_0+\sum\nolimits_i\hbar\omega_i/2$. 已知色散关系为 $\omega^2=\sigma k^3/\rho$，因而波数 $k=(\rho\omega^2/\sigma)^{1/3}$，$\sigma$ 与 ρ 分别为液体的表面张力及密度. 声子的动量 $p=\hbar k$. 取连续化近似，则在相空间体积元 $2\pi Ap\mathrm{d}p$ 中的状态数为

$$2\pi Ap\mathrm{d}p/h^2=B\omega^{1/3}\mathrm{d}\omega \tag{5}$$

式中，A 为液面面积，$B=(A/3\pi)(\rho/\sigma)^{2/3}$. 由式(5)，德拜条件为

$$\int_0^{\omega_{\mathrm{D}}}B\omega^{1/3}\mathrm{d}\omega=2N \tag{6}$$

由式(6)，德拜频率为

$$\omega_{\mathrm{D}}=(8N/3B)^{3/4}=(8\pi N/A)^{3/4}(\sigma/\rho)^{1/2} \tag{7}$$

这样，式(4)可化为

$$U=U_0+\int_0^{\omega_{\mathrm{D}}}\frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}B\omega^{1/3}\mathrm{d}\omega=U_0+a(T)T^{7/3} \tag{8}$$

式中

$$a(T) = Bk_B(k_B/\hbar)^{4/3}\int_0^{x_D} \frac{x^{4/3}}{\exp(x) - 1}dx \tag{9}$$

式中，$x_D=\beta\hbar\omega_D=\hbar\omega_D/k_BT$. 表面波的比热容为

$$c=\frac{\partial}{\partial T}U = \frac{7}{3}a(T)T^{4/3} - \frac{B}{T}\cdot\frac{\omega_D^{7/3}}{\exp(\hbar\omega_D/k_BT) - 1} \tag{10}$$

在低温下，当 $T\to 0K$ 时，$x_D\to\infty$，我们得

$$c = \frac{7}{3}aT^{4/3} \tag{11}$$

式中

$$\begin{aligned} a &= Bk_B(k_B/\hbar)^{4/3}\int_0^{\infty} \frac{x^{4/3}}{\exp(x) - 1}dx = 1.685Bk_B\left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^{4/3} \\ &= 0.562\frac{Ak_B}{\pi}\left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^{4/3}\left(\frac{\rho}{\sigma}\right)^{2/3} \end{aligned} \tag{12}$$

7.9　链有 N 个节，只能从一端打开，即只有前面的 $s-1$ 个节相继打开后，第 s 节才能打开. 每个节闭合时能量为零，打开时能量为 ε. 这是一种表示两股不交缠 DNA 分子的简单模型. 试求

(1) 拉链的配分函数；

(2) 当 $\varepsilon>kT$ 时，开节的平均数. T 为拉链的温度.

解　拉链有 N 个节，每个节闭合时能量为零，打开时能量为 ε. 若开节数为 s，则拉链的能量为 $E=s\varepsilon$.

(1) 拉链的配分函数为

$$Z= \sum_{s=0}^{N}\exp\left(-\frac{s\varepsilon}{kT}\right) = \frac{1 - \exp[-(N+1)\varepsilon/kT]}{1 - \exp(-\varepsilon/kT)} \tag{1}$$

(2) 有 s 个开节的概率为

$$P(s) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{s\varepsilon}{kT}\right) \tag{2}$$

利用式(1)和式(2)，我们可得开节的平均数为

$$\bar{s}= \frac{1}{Z}\sum_{s=0}^{N}s\exp\left(-\frac{s\varepsilon}{kT}\right) = \frac{1}{Z}\cdot\frac{x}{1-x}\left(\frac{1-x^N}{1-x} - Nx^N\right) = \frac{x}{1-x} - \frac{(1+N)x^{N+1}}{1-x^{N+1}} \tag{3}$$

式中，$x=\exp(-\varepsilon/kT)$. 当 $\varepsilon>kT$ 时，可取 $x^{N+1}\approx 0$. 这时，式(3)化为

$$\bar{s} = \frac{x}{1-x} \approx x = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \tag{4}$$

由式(4)，当 $\varepsilon>kT$ 时，$\bar{s}=\exp(-\varepsilon/kT)$，随温度 T 的增加而指数增加. 当 $\varepsilon\gg kT$ 时，平均开节数 $\bar{s}=\exp(-\varepsilon/kT)\approx 0$.

7.10　n 维宇宙. 在我们这个三维宇宙中，有下列由统计力学和热力学得到的熟知结果：

(1) 黑体辐射的能密度以 T^α 形式依赖于温度 T，其中 $\alpha=4$；

(2) 固体的德拜模型中，低温下的比热依赖于温度的形式为 T^β，其中 $\beta=3$；

(3) 单原子理想气体的定压比热容与定容比热容比值 $\gamma=5/3$. 推导出 n 维宇宙中类

似的结果(即 γ、α 和 β 是多少?).

解 (1) 光子的平均能量

$$E=2\iint\frac{\mathrm{d}^n\boldsymbol{p}\mathrm{d}^n\boldsymbol{q}}{h^n}\frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1}=\frac{2V}{h^n}\int\mathrm{d}^n p\,\frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1}$$

因光子动量 $p=\hbar\omega/c$,故

$$E/V=2\left(\frac{k}{hc}\right)^n k\int\mathrm{d}^n\boldsymbol{x}\,\frac{x}{\mathrm{e}^x-1}\cdot T^{n+1},\quad x=\hbar\omega/kT$$

因此

$$\alpha=n+1$$

(2) 在固体的德拜模型中,声子气体的配分函数为

$$Z=\sum_{\text{量子态}}\exp(-\beta E_i)=\exp(-\beta\Phi_0)\prod_{i=1}^{nN}\frac{\exp(-\beta\hbar\omega_i/2)}{1-\exp(-\beta\hbar\omega_i)}$$

式中,Φ_0 是所有原子都处在其平衡位置时的原子间的相互作用能量,ω_i 是特征频率,N 是原子数.声子气体的内能为

$$U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z=U_0+\sum_{i=1}^{nN}\frac{\hbar\omega_i}{\exp(\beta\hbar\omega_i)-1}$$

在高温,若 $\beta\hbar\omega_i\ll1$,$\exp(\beta\hbar\omega_i)\approx1+\beta\hbar\omega_i$,则 $U=U_0+nNkT$,比热容 $c=nNk$ 与温度无关.当 N 很大时,

$$\sum_{i=1}^{nN}\longrightarrow\frac{n^2N}{\omega_D^n}\int_0^{\omega_D}\omega^{n-1}\mathrm{d}\omega$$

ω_D 是德拜频率.这样,在低温,若 $\beta\hbar\omega_i\gg1$,则

$$U=U_0+\frac{n^2N\hbar}{\omega_D^n}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^{n+1}\int_0^\infty\frac{x^n\mathrm{d}x}{\exp(x)-1}$$

因而,定容比热容 $c_v\propto T^n$,$\beta=n$.

(3) 由能量均分定律,分子的定容比热 $c_v=\frac{l}{2}k$,其中 l 为能量自由度.对 n 维空间中的单原子分子,$l=n$.又由 $c_p=c_v+k$,得

$$\gamma=c_p/c_v=\frac{n+2}{n}$$

7.11 (1) 给出亥姆霍兹自由能 F 的热力学定义,经典统计配分函数 z 的定义,指出二者间的关系.规定所用的全部符号;

(2) 由(1)中的表达式和热力学理论证明定容比热容 c_v 为

$$c_v=kT\left[\frac{\partial^2}{\partial T^2}(T\ln z)\right]_V$$

(3) 一个经典体系,具有两个分立的能态 E_0 和 E_1,求 z 和 c_v.

解 (1) 自由能为 $F=U-TS$,配分函数为

$$z=\int\mathrm{e}^{-\beta E(p,q)}\mathrm{d}\Omega$$

式中,U 为内能,T 为绝对温度,S 为熵,$E(p,q)$为体系的能量,$\mathrm{d}\Omega=\mathrm{d}\boldsymbol{p}\mathrm{d}\boldsymbol{q}$ 为相体积元,$\boldsymbol{p}$、$\boldsymbol{q}$ 分别为体系的广义动量和广义坐标,$\beta=\frac{1}{kT}$,k 为玻尔兹曼常量.二者间的关系为 $F=$

$-kT\ln Z$.

(2) 由 $\mathrm{d}F=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V$,式中 p 为压强,V 为体积,有

$$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

故定容比热容

$$c_{\mathrm{v}}=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=-T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V=kT\left[\frac{\partial^2}{\partial T^2}(T\ln z)\right]_V$$

(3) 对两能级体系

$$z=\mathrm{e}^{-\beta E_0}+\mathrm{e}^{-\beta E_1}$$

$$c_{\mathrm{v}}=kT\left[\frac{\partial^2}{\partial T^2}[T\ln(\mathrm{e}^{-\beta E_0}+\mathrm{e}^{-\beta E_1})]\right]_V=\frac{(E_1-E_0)^2}{4kT^2\mathrm{ch}^2\left(\dfrac{E_1-E_0}{2kT}\right)}$$

7.12 考虑一个与绝对温度为 $T=\dfrac{1}{k\beta}$的热库接触的任意系统的能量和能量涨落:

(1) 证明平均能量$\overline{E}=-\left(\dfrac{\partial\ln z}{\partial\beta}\right)$,其中 $z=\sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n}$,对所有态求和;

(2) 用 $\ln z$ 的微商表示$\overline{E^2}$;

(3) 求能量涨落$\overline{(\Delta E)^2}=\overline{E^2}-(\overline{E})^2$;

(4) 证明标准偏差$\widetilde{\Delta E}\equiv\left(\overline{(\Delta E)^2}\right)^{1/2}$可以用绝对温度和系统的比热来表示;

(5) 用这表达式求单原子分子理想气体的$\dfrac{\widetilde{\Delta E}}{\overline{E}}$.

解 (1)

$$\overline{E}=\frac{\sum_n E_n\mathrm{e}^{-\beta E_n}}{\sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n}}=\frac{\frac{\partial}{\partial\beta}z}{z}=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z$$

(2)

$$\overline{E^2}=\frac{\sum_n E_n^2\mathrm{e}^{-\beta E_n}}{\sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n}}=\frac{\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}z}{z}=\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z\right)+\left(\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z\right)^2$$

(3)

$$\overline{(\Delta E)^2}=\overline{E^2}-(\overline{E})^2=\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\ln z=-\frac{\partial}{\partial\beta}\overline{E}=kT^2c_{\mathrm{v}}$$

(4)

$$\widetilde{\Delta E}=\sqrt{\overline{(\Delta E)^2}}=\sqrt{kc_{\mathrm{v}}}T$$

(5) 对单原子分子理想气体,$\overline{E}=\dfrac{3}{2}NkT$,$c_{\mathrm{v}}=\dfrac{3}{2}Nk$,故

$$\frac{\widetilde{\Delta E}}{\overline{E}}=\sqrt{\frac{2}{3N}}$$

7.13 冷却 He^3 的一个实用方法是在足够低的温度 T 下对液-固共存体加压. 在下述假设的基础上对此作出定性描述:

(1) 在所有温度下,液体的摩尔体积 V_l 大于固体的摩尔体积 V_s;

(2) 摩尔液体熵为 $S_l=\gamma RT$,其中 $\gamma\sim 4.6\mathrm{K}^{-1}$;

(3) 固体的熵 S_s 完全来自与核自旋$\left(s=\dfrac{1}{2}\right)$有关的无序. 试画出 He^3 在低温下的半

定量 p-T 图，p 为压强.

解　克劳修斯-克拉珀龙方程为

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta S}{\Delta V}=\frac{S_l-S_s}{V_l-V_s}$$

对自旋为 1/2 的粒子，摩尔熵为

$$S_s=kN_A\ln 2$$

从而得到

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\gamma RT-kN_A\ln 2}{V_l-V_s}=\frac{\gamma RT-R\ln 2}{V_l-V_s}$$

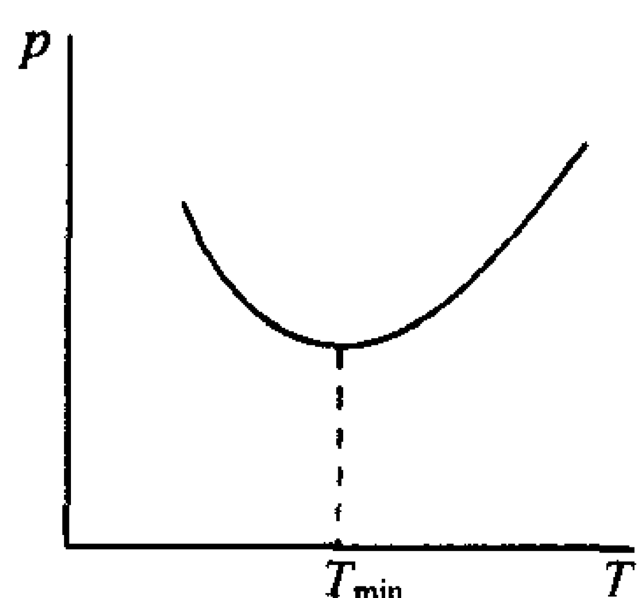


图 7.1

由题意：$V_l-V_s>0$，因此，当 $T\to 0$ 时，$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}<0$. 因此在 $T_{min}=\frac{\ln 2}{\gamma}=\frac{\ln 2}{4.6}$(K)处存在一压强的极小值. 由此可知，在足够低的温度下($T<T_{min}$)，对液-固共存体加压可使温度降低. He^3 在低温下的半定量 p-T 图如图 7.1 所示.

7.14　(1) 叙述热力学第三定律；

(2) 解释负绝对温度的意义；它违反热力学第三定律吗？为什么？

(3) 提出一个负温度确能达到的例证；

(4) 讨论为什么在经典热力学中负温度没有意义.

解　(1) 不可能使一个物体冷到绝对温度的零度.

(2) 根据吉布斯分布，平衡时占据能级 E_n 和 E_m 的粒子数之比为

$$N_n/N_m=\mathrm{e}^{-(E_n-E_m)/kT}$$

体系的温度 $T>0$，较高能级上的粒子数较少. 如果实现了粒子数反转，使体系的高能级上的粒子数多于低能级的粒子数，则这个体系就是负温度体系. 负温度体系的存在并不违反热力学第三定律. 因为从能量的观点看，负温度体系比非零正温度体系更远离绝对零度.

(3) 自旋$\frac{1}{2}$粒子的定域体系. 加入强磁场先使自旋取向一致(平行于磁场方向)，后迅速翻转磁场方向使自旋仍能保持原来的取向. 这样，就获得了负温度体系.

(4) 负温度体系力学上不稳定. 将一静止物体分成若干宏观大小的部分，其熵为 $S_\alpha(U_\alpha)$，其中内能 $U_\alpha=E_\alpha-p_\alpha^2/2M_\alpha$，$E_\alpha$ 为它们的总能量，由分割确定，$\boldsymbol{p}_\alpha$ 是动量，且有 $\sum_\alpha \boldsymbol{p}_\alpha=0$，$M_\alpha$ 为质量. 力学平衡要求 $\boldsymbol{p}_\alpha=0$. 但由平衡体系温度定义 $\frac{\mathrm{d}S_\alpha(U_\alpha)}{\mathrm{d}U_\alpha}=\frac{1}{T}$，可知，$T<0$ 时体系总熵取极大的条件为 $|\boldsymbol{p}_\alpha|$ 取极大，这与力学平衡条件矛盾. 因此，按经典力学，体系不可能具有负温度. 按量子力学，能量具有上限的体系，可以具有负温度.

7.15　由两个原子组成的体系，每个原子有三个量子态，能量为 0、ϵ 和 2ϵ. 体系同温度为 T 的大热源接触. 就下列诸情况写出体系的配分函数 z.

(1) 服从经典统计，粒子可分辨；

(2) 服从经典统计，粒子不可分辨；

(3) 服从费米-狄拉克统计；

(4) 服从玻色-爱因斯坦统计.

解　(1) $z=(1+e^{-\beta E}+e^{-2\beta E})^2$

(2) $z=\frac{1}{2}(1+e^{-\beta E}+e^{-2\beta E})^2$

(3) $z=e^{-\beta E}+e^{-2\beta E}+e^{-3\beta E}$

(4) $z=1+e^{-\beta E}+2e^{-2\beta E}+e^{-3\beta E}+e^{-4\beta E}$

7.16　(1) 由两个全同粒子组成的体系，粒子可以占据能级 $\varepsilon_n=n\varepsilon, n=0,1,2$ 中的任何一个，最低能态 $\varepsilon_0=0$ 是双重简并的，体系处在温度为 T 的热平衡状态. 就下列每种情况，确定体系的配分函数和能量，并列举出组态.

(a) 粒子服从费米统计；

(b) 粒子服从玻色统计；

(c) 粒子是可分辨的服从玻尔兹曼统计.

(2) 讨论在什么条件下费米子或玻色子可以按玻尔兹曼粒子来处理.

解　(1) 用正则系统，体系的配分函数为

$$z=\sum_n \omega_n e^{-\beta E_n}$$

式中，ω_n 为能级 n 的简并度，E_n 为体系能量，$\beta=1/kT$.

(a) 粒子服从费米统计，组态见图 7.2(a). 配分函数为

$$z=1+2e^{-\beta E}+e^{-3\beta E}(1+2e^{\beta E})$$

能量为

$$E=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z=-\frac{1}{z}\frac{\partial z}{\partial\beta}=\frac{\varepsilon}{z}e^{-\beta E}(2+4e^{-\beta E}+3e^{-2\beta E})$$

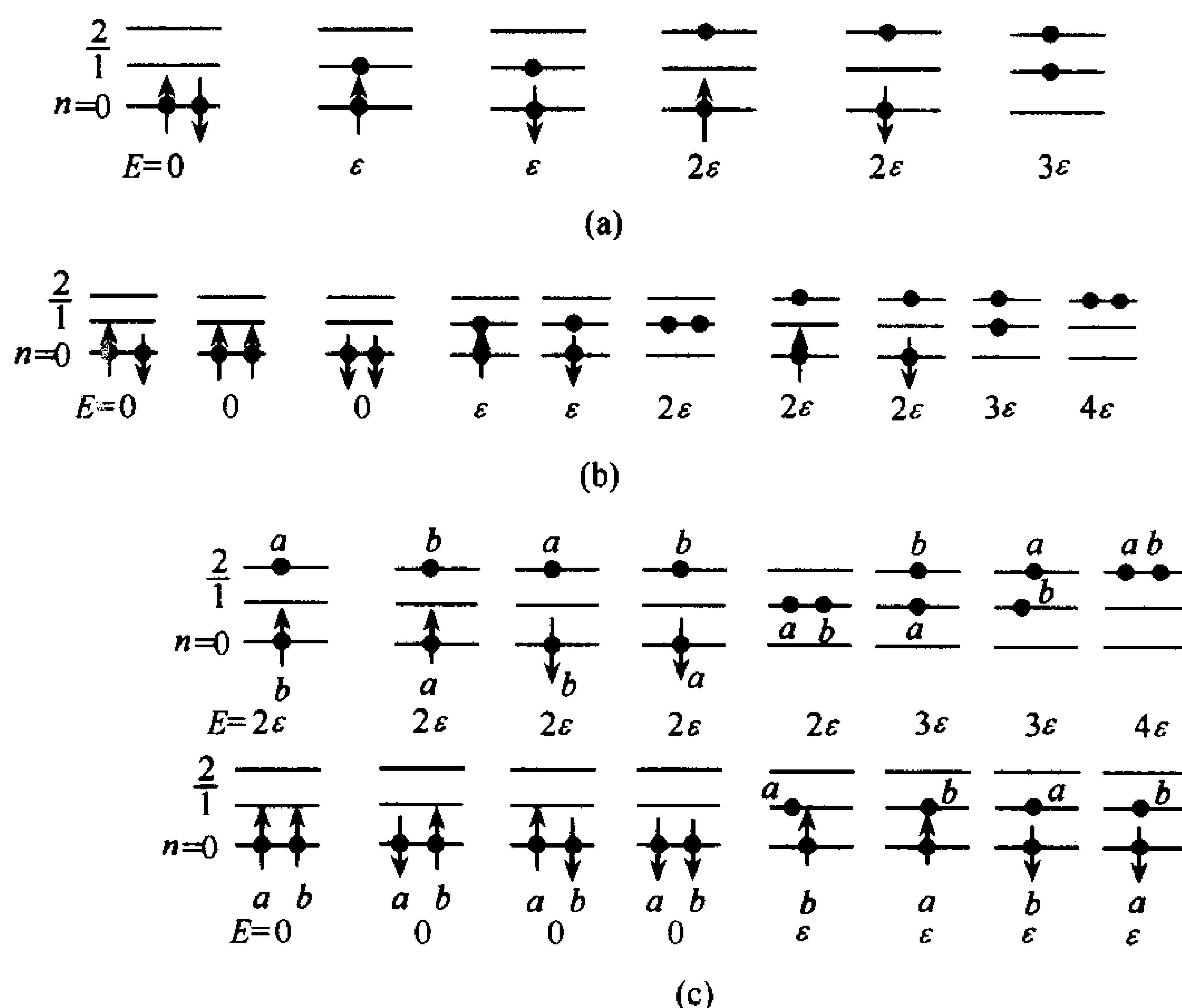


图 7.2

(b) 粒子服从玻色统计，组态见图 7.2(b).

$$z = 3 + 2e^{-\beta E} + 3e^{-2\beta E} + e^{-3\beta E} + e^{-4\beta E}$$

$$E = -\frac{1}{z}\frac{\partial z}{\partial \beta}$$

$$= \frac{\varepsilon}{z}e^{-\beta E}(2 + 6e^{-\beta E} + 3e^{-2\beta E} + 4e^{-3\beta E})$$

(c) 粒子服从玻尔兹曼统计，组态见图 7.2(c).

$$z = 4 + 4e^{-\beta E} + 5e^{-2\beta E} + 2e^{-3\beta E} + e^{-4\beta E}$$

$$E = \frac{2\varepsilon}{z}e^{-\beta E}(2 + 5e^{-\beta E} + 3e^{-2\beta E} + 2e^{-3\beta E})$$

(2) 当满足非简并性条件 $e^{-\alpha} \approx \frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \ll 1$ 时，全同性原理并不重要，费米粒子及玻色粒子均可按玻尔兹曼粒子处理.

7.17　(1) 给出一统计系统的配分函数 z 的定义；

(2) 给出一系统的比热和 $\frac{\partial^2 \ln z}{\partial \beta^2}$ 的关系，$\beta = \frac{1}{kT}$；

(3) 一个两能级系统，能级差为 Δ，求比热容，并画出比热容随温度的变化，讨论低温和高温极限.

解　(1) 配分函数是统计概率之和. 对量子统计，

$$z = \sum_s e^{-\beta E_s}$$

求和对体系所有量子态进行. 对经典统计，

$$z = \frac{1}{h^\gamma}\int e^{-\beta E} d\Gamma$$

积分对相空间进行，γ 为自由度.

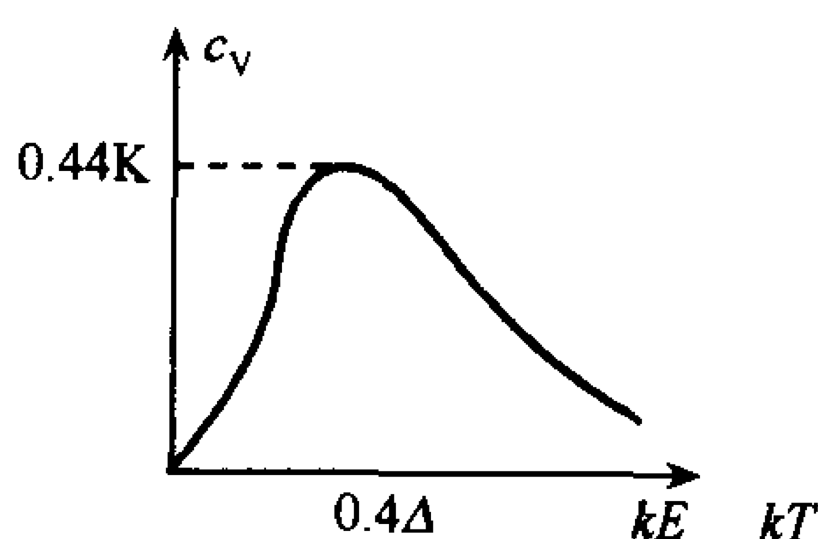


图 7.3

(2) 体系内能　$\overline{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln z$

$$c_v = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = -k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta}\overline{E} = k\beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2}\ln z$$

(3) 设两能级无简并，则有

$$\overline{E} = \frac{\Delta e^{-\Delta/kT}}{1 + e^{-\Delta/kT}} = \frac{\Delta}{e^{\Delta/kT} + 1}$$

$$c_v = \frac{d\overline{E}}{dT} = k\left(\frac{\Delta}{kT}\right)^2 \frac{e^{\Delta/kT}}{(1 + e^{\Delta/kT})^2}$$

比热随温度的变化图如图 7.3 所示.

7.18　考虑处于热平衡、温度为 T 的 N 个两能级系统的集合. 每个系统仅有两个能级：能量为 0 的基态和能量为 ε 的激发态. 求下列各量并画出其对温度的依赖关系：

(1) 给定系统处于激发态的概率；

(2) 整个集合的熵.

解　(1) 子系统处于激发态的概率 $P = \frac{1}{z}e^{-\varepsilon/kT}$，配分函数 $z = 1 + e^{-\varepsilon/kT}$，即

$$P = \frac{1}{e^{\varepsilon/kT} + 1}$$

概率和温度的关系如图 7.4(a)所示.

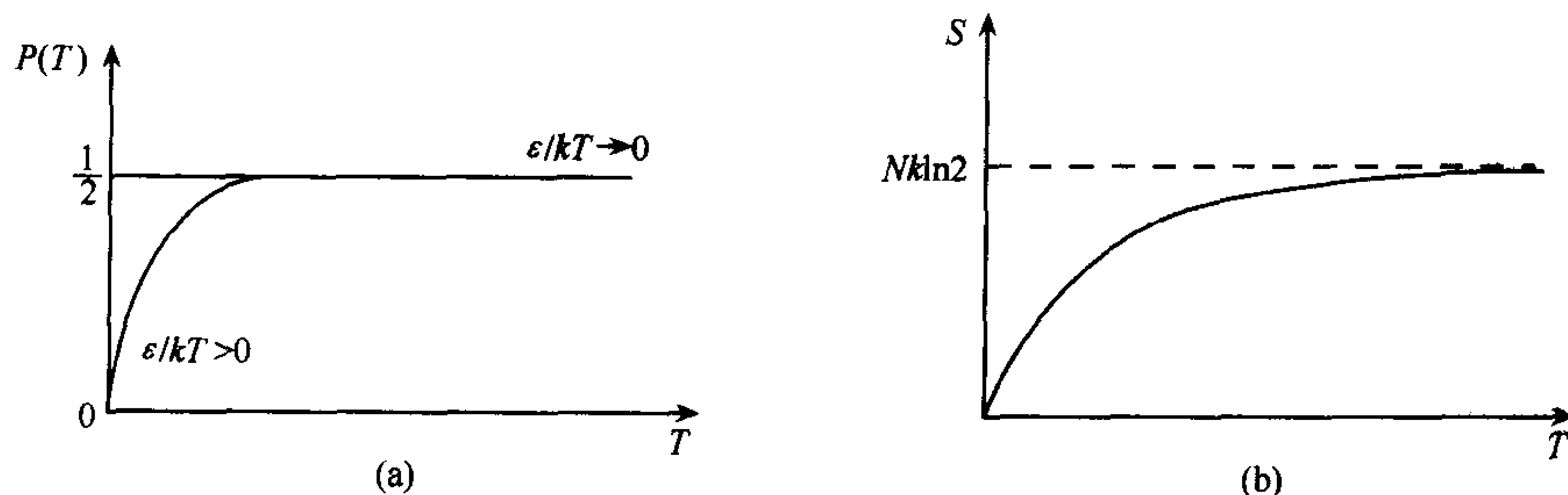


图 7.4

(2) 集合体配分函数　　$Z_N = [1 + e^{-\varepsilon/kT}]^N$

自由能

$$F = -kT\ln Z_N$$

集合体的熵

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{N\varepsilon}{T}(1 + e^{\varepsilon/kT})^{-1} + Nk\ln(1 + e^{-\varepsilon/kT})$$

熵与温度的关系如图 7.4(b)所示.

7.19　N 个近独立粒子组成的系统,服从玻尔兹曼统计,每个粒子可以占据三个非简并能级 $-E, 0, +E$ 之任一个. 系统和温度为 T 的热库接触.

(1) $T = 0\mathrm{K}$ 时系统的熵是多少?

(2)系统的最大熵是多少?

(3)系统的最小能量是多少?

(4) 系统的配分函数是什么?

(5) 系统的最概然能量是多少?

(6) 如果 $c(T)$ 是系统的比热容

$$\int_0^\infty \frac{c(T)}{T}\mathrm{d}T = ?$$

解　(1) $T = 0\mathrm{K}$ 时,系统的熵 $S(0) = 0$.

(2) 系统的最大熵

$$S_{\max} = k\ln\Omega_{\max} = k\ln 3^N = Nk\ln 3$$

(3) 系统最小可能的能量是 $-NE$.

(4) 系统的配分函数

$$z = (e^{E/kT} + 1 + e^{-E/kT})^N$$

(5) 当 $N \gg 1$ 时,最概然能量即是平均能量

$$NE_p \approx \overline{NE} = -NE\frac{e^{E/kT} - e^{-E/kT}}{e^{E/kT} + 1 + e^{-E/kT}} = -\frac{2NE\sinh\left(\frac{E}{kT}\right)}{1 + 2\cosh\left(\frac{E}{kT}\right)}$$

(6) $\int_0^\infty \frac{c(T)}{T}\mathrm{d}T=\int_0^\infty \mathrm{d}S=S(\infty)-S(0)=Nk\ln 3$

7.20　体积 V 中，N 个不可分辨粒子组成理想玻尔兹曼气体. 在极端相对论下，求系统的压力、熵和比热容. 平衡温度为 T.

解　设单粒子的配分函数为 z，总配分函数为 Z，压强为 p，熵为 S，内能为 U，比热容为 C，c 为光速，利用在极端相对论下的粒子的能量与动量的关系则有

$$z=\frac{4\pi V}{h^3c^3}\int_0^\infty \varepsilon^2 \mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}\mathrm{d}\varepsilon=\frac{8\pi V}{h^3c^3}(kT)^3$$

$$Z=\frac{z^N}{N!}=\frac{1}{N!}\left(\frac{8\pi V}{h^3c^3}\right)^N(kT)^{3N}$$

$$p=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z=\frac{N}{\beta V}=\frac{NkT}{V}$$

$$S=k\left(\ln z-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z\right)=Nk\left(3\ln(kT)+\ln\frac{8\pi V}{Nh^3c^3}+4\right)$$

$$U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z=3NkT$$

$$C=3Nk$$

7.21　容积为 V_1 的容器内有理想气体，温度为 T，压强为 p_1，气体分子数为 N. 分子的能量可写为

$$E_i=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+\varepsilon_i$$

其中 ε_i 表示分子的内部能级.

(1) 求自由能 $F=-kT\ln Z$，Z 为配分函数. 以显式表示对体积 V_1 的依赖关系；

(2) 现在考虑另一个容器，温度也是 T，含有相同个数的同种气体，压强为 p_2，体积为 V_2，求两气体的总熵(用 p_1, p_2, T, N 表示)；

(3) 两容器连接起来，使气体无功混合，求熵变. 特别检验你的答案在 $V_1=V_2$(即 $p_1=p_2$)时是否有意义.

解　(1) 单粒子的配分函数

$$z=\frac{V}{h^3}\sum_i\iiint \mathrm{e}^{-E_i/kT}\mathrm{d}\boldsymbol{p}=V\cdot\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}z_0$$

式中，$z_0=\sum_i \mathrm{e}^{-\varepsilon_i/kT}$ 对应内部能级. 考虑到粒子的全同性，N 个粒子体系的总配分函数为

$$Z=\frac{z^N}{N!}=\frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2}\cdot z_0^N$$

故

$$F=-kT\ln Z=-k\mathrm{T}\left(N\ln V+N\ln z_0+\frac{3N}{2}\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)-\ln N!\right)$$

(2)　$$S=k\left(\ln Z-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right)=Nk\left(\ln\frac{V}{N}+\frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)+\frac{5}{2}+\ln z_0-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z_0\right)$$

故

$$S_1=Nk\left(\ln\frac{V_1}{N}+\frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)+\frac{5}{2}+S_0\right)$$

$$S_2 = Nk\left(\ln\frac{V_2}{N} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right) + \frac{5}{2} + S_0\right)$$

式中，$S_0 = \ln z_0 - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z_0$，所以

$$S = S_1 + S_2 = 2Nk\left[\ln\frac{\sqrt{V_1V_2}}{N} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right) + \frac{5}{2} + S_0\right]$$

(3) 混合后，理想气体温度不变，这时

$$S' = 2Nk\left[\ln\frac{V_1+V_2}{2N} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right) + \frac{5}{2} + S_0\right]$$

$$\Delta S = S' - S = 2Nk\ln\frac{V_1+V_2}{2\sqrt{V_1V_2}} = 2Nk\ln\frac{p_1+p_2}{2\sqrt{p_1p_2}}$$

当 $V_1=V_2$ 时，$\Delta S=0$，这正是所要求的.

7.22 (1) 试计算无自旋的单个原子的配分函数 z，原子的质量为 M，在体积 $V=L^3$ 的立方体内自由运动. 试将结果用量子浓度 $n_q=(2\pi MkT/h^2)^{3/2}$ 表出，解释 n_q 的物理意义.

(2) N 个无自旋的原子组成的理想气体，占据体积为 V，温度为 T，每个原子只有两个能级，能级间距为 Δ，求化学势、自由能、熵、压强和定压比热容.

解 (1) 能量的本征值为

$$\varepsilon = \frac{h^2}{2M}\left(\frac{n_x^2}{L^2} + \frac{n_y^2}{L^2} + \frac{n_z^2}{L^2}\right) = \frac{1}{2M}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{p^2}{2M}$$

式中，$n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \cdots$，能级可以看成是准连续的，所以在 $p \to p+\mathrm{d}p$ 范围内的量子态数为 $\frac{4\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p$. 能量在 $\varepsilon \to \varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ 间的状态数为 $\frac{2\pi V}{h^3}(2M)^{3/2}\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon$. 故

$$z = \int_0^\infty \frac{2\pi V}{h^3}(2M)^{3/2}\varepsilon^{1/2}\mathrm{e}^{-\beta E}\mathrm{d}\varepsilon = \frac{V}{h^3}\left(\frac{MkT}{2\pi}\right)^{3/2}\cdot(4\pi^2)^{3/2} = V\cdot n_q$$

式中，$n_q = (2\pi MkT/h^2)^{3/2}$ 为单位体积的平均量子态数.

(2) 经典理想气体满足非简并性条件. 子系的配分函数

$$z = \mathrm{e}^{-\beta E_1} + \mathrm{e}^{-\beta E_2},\quad E_1 = E_2 + \Delta$$

体系的总配分函数　$$Z = (\mathrm{e}^{-\beta E_1} + \mathrm{e}^{-\beta E_2})^N/N!$$

自由能　$$F = -kT\ln Z = -NkT\ln(\mathrm{e}^{-\beta E_1} + \mathrm{e}^{-\beta E_2}) + kT\ln N!$$

化学势　$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = -kT\ln(\mathrm{e}^{-\beta E_1} + \mathrm{e}^{-\beta E_2}) + kT\ln N$$

压强　$$p = kT\frac{\partial}{\partial V}\ln Z = -N\frac{\frac{\partial E_1}{\partial V}\mathrm{e}^{-\beta E_1} + \frac{\partial E_2}{\partial V}\mathrm{e}^{-\beta E_2}}{\mathrm{e}^{-\beta E_1} + \mathrm{e}^{-\beta E_2}}$$

熵　$$S = Nk\left(\ln z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z\right) - k\ln N!$$

$$= Nk\left[1 + \ln\left(\frac{\mathrm{e}^{-\beta E_1} + \mathrm{e}^{-\beta E_2}}{N}\right)\right] + \frac{N(E_1\mathrm{e}^{-\beta E_1} + E_2\mathrm{e}^{-\beta E_2})}{T(\mathrm{e}^{-\beta E_1} + \mathrm{e}^{-\beta E_2})}$$

定压比热容

$$c_p=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p=\frac{\partial}{\partial T}\left[NkT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln z\right]_p=\frac{N\Delta^2}{2kT^2\left(1+\cosh\dfrac{\Delta}{kT}\right)}=\frac{N\Delta^2}{4kT^2\cosh^2\left(\dfrac{\Delta}{2kT}\right)}$$

7.23 (1) 质量为 m 的 N 个粒子组成的理想气体,体积为 V,温度为 T,设粒子是不可分辨的,用经典近似下的配分函数求化学势 μ;

(2) 质量为 m 的 N 个粒子被面积为 A 的表面吸收,形成温度为 T 的二维气体,粒子的能量为 $\varepsilon=\dfrac{p^2}{2m}-\varepsilon_0$,其中 $p=(p_x,p_y)$,ε_0 为束缚能,计算该气体的化学势 μ;

(3) 温度为 T 时,被吸附的粒子和环境的气体达到平衡,这意味着它们的化学势之间有一关系. 利用这一关系求单位面积吸附的平均粒子数 n. 这时环境气体的压强为 p.

解 (1) 三维气体的经典配分函数

$$z=\frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

故有吉布斯函数

$$G=F+pV=-kT\ln z+NkT=NkT\left[\ln\frac{N}{V}-\frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)\right]$$

化学势为

$$\mu=-kT\left[\ln\frac{V}{N}+\frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)\right]$$

(2) 二维气体的经典配分函数

$$z=\frac{A^N}{N!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^N\cdot e^{N\varepsilon_0/kT}$$

故有

$$G=F+pA=-kT\ln z+NkT=-NkT\left[\ln\frac{A}{N}+\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)+\frac{\varepsilon_0}{kT}\right]$$

$$\mu=-kT\left[\ln\frac{A}{N}+\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)+\frac{\varepsilon_0}{kT}\right]$$

(3) 三维气体和二维气体的化学势相等. 注意,在三维气体化学势表达式中,$\dfrac{V}{N}=\dfrac{kT}{p}$;而在二维气体化学势表达式中,$\dfrac{A}{N}=\dfrac{1}{n}$;由 μ 相等得

$$n=\frac{p}{kT}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{1/2}e^{\varepsilon_0/kT}$$

7.24 考虑一个由两不同原子构成的双原子分子气体,气体稀薄,分子对通过质心并垂直于两原子连线的轴的转动惯量为 I. 对下述两个极限情况考虑转动对于比热容和单位摩尔熵的贡献:

(1) $kT\gg\hbar^2/I$;

(2) $kT\ll\hbar^2/I$. 计算不为 0 的最低阶的贡献.

解 转动对于配分函数的贡献为

$$Z_R=(z_R)^N$$

式中,N 为一摩尔气体分子总数,又

$$z_R = \sum_J (2J+1)e^{-\beta\varepsilon_J}, \quad \varepsilon_J = \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1)$$

对能量的贡献
$$E_R = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_R = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z_R$$

对比热容的贡献
$$c_R = \frac{\partial E_R}{\partial T}$$

对熵的贡献
$$S_R = kN\ln z_R + \frac{E_R}{T}$$

(1) $kT \gg \hbar^2/I, \beta\frac{\hbar^2}{2I} \ll 1$，则有

$$z_R \approx \int_0^\infty dJ(2J+1)e^{-\beta\hbar^2 J(J+1)/2I} = \frac{2I}{\beta\hbar^2}\int_0^\infty d\xi e^{-\xi} = \frac{2I}{\beta\hbar^2} = \frac{2IkT}{\hbar^2}$$

$$E_R = NkT$$

$$c_R = Nk$$

$$S_R = kN\left(1 + \ln\frac{2IkT}{\hbar^2}\right)$$

(2) $kT \ll \frac{\hbar^2}{I}$，则有

$$z_R = 1 + 3A + \cdots \approx 1 + 3A$$

$$E_R = 3N\frac{(\hbar^2/I)A}{1+3A} \approx \frac{3N\hbar^2}{I}A$$

$$c_R = \frac{3N\hbar^4}{I^2kT^2}A$$

$$S_R = kN\ln(1+3A) + \frac{3N\hbar^2}{IT}A \approx \frac{3N\hbar^2}{IT}A$$

式中，$A = \exp(-\beta\hbar^2/I)$.

7.25 一系统由 N 个固定的粒子组成，每个粒子自旋为$\frac{1}{2}$，磁矩为 μ_0，系统处于均匀外场 H 中，自旋只与磁场作用，除此以外是自由的.

(1) 用总磁矩 M 和外场来表示系统的能量；

(2) 如果系统的平衡温度为 T，求总磁矩和能量；

(3) 求系统的比热容和熵.

解 (1) 总能量 $E = -MH$

(2) 设$\bar{\mu}$为每个粒子在外场作用下，热平衡时的平均磁矩，则 $M = N\bar{\mu}$，而

$$\bar{\mu} = \mu_0\frac{e^{\mu_0 H/kT} - e^{-\mu_0 H/kT}}{e^{\mu_0 H/kT} + e^{-\mu_0 H/kT}} = \mu_0\tanh\left(\frac{\mu_0 H}{kT}\right)$$

故
$$E = -N\mu_0 H\tanh\left(\frac{\mu_0 H}{kT}\right)$$

(3)
$$c_H = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_H = Nk\frac{\left(\frac{\mu_0 H}{kT}\right)^2}{\cosh^2\left(\frac{\mu_0 H}{kT}\right)}$$

系统的总配分函数为

$$z=(e^{\mu_0 H\beta}+e^{-\mu_0 H\beta})^N,\quad \beta=\frac{1}{kT}$$

故

$$S=k\left(\ln z-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z\right)=Nk[\ln(e^{\mu_0 H\beta}+e^{-\mu_0 H\beta})-\mu_0 H\beta\tanh(\mu_0 H\beta)]$$

7.26 晶格中有 N 个近独立离子，每个离子自旋为 1/2，磁矩为 μ_0，系统处于均匀外场 B 中，温度为 T. 计算

(1) 配分函数；

(2) 熵 σ；

(3) 平均能量 $\overline{E}$；

(4) 平均磁矩 $\overline{M}$ 和磁矩的涨落 $\Delta M=\sqrt{\overline{(M-\overline{M})^2}}$；

(5) 晶体初温为 $T=1\text{K}$，$B_i=1.0\times10^5\text{G}$，然后绝热去磁至 $B_f=1.0\times10^2\text{G}$，会发生什么现象？

解 (1) 由于离子近于独立，系统的总配分函数为

$$z=(e^{\alpha}+e^{-\alpha})^N$$

式中，$\alpha=\dfrac{\mu_0 B}{kT}$.

(2) 熵

$$\sigma=k\left(\ln z-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z\right)=Nk[\ln(e^{\alpha}+e^{-\alpha})-\alpha\tanh\alpha]$$

(3) 平均能量

$$\overline{E}=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z=-N\mu_0 B\tanh\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)$$

(4) 平均磁矩

$$\overline{M}=N\mu_0\tanh\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)$$

对于单个离子，有

$$\overline{(\Delta m)^2}=\overline{m^2}-(\overline{m})^2=\mu_0^2-\mu_0^2\tanh^2\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)=\frac{\mu_0^2}{\cosh^2\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)}$$

对于整个系统，有

$$\overline{(\Delta M)^2}=N\,\overline{(\Delta m)^2}$$

$$\Delta M=\sqrt{N}\,\frac{\mu_0}{\cosh\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)}$$

(5) 由熵的表达式知 σ 为 $\dfrac{\mu_0 B}{kT}$ 的函数. 如果能保持自旋部分的熵不变，即要求 $\dfrac{\mu_0 B}{kT}$ 不变，绝热去磁可使自旋部分温度下降. 在晶体中，自旋温度下降，又可通过"换热"使晶格振动的温度下降，整个晶体被"绝热去磁"降温了. 由 $T_f/B_f=T_i/B_i$，可得 $T_f=10^{-3}\text{K}$.

7.27 考虑 N 个位置固定且无相互作用的磁偶极子 μ_0，在均匀外场 B 中于温度 T

达到热平衡.每个磁偶极子的指向可与 B 平行或反平行.计算

(1) 配分函数;

(2) 比热容;

(3) 平均磁矩,并证明高温下居里定律成立$\left(即\ \chi\equiv\frac{\mathrm{d}\overline{M}}{\mathrm{d}B}\propto\frac{1}{T}\right)$.

解　(1) 由于磁偶极子是近独立的,可以考虑一个磁偶极子,其配分函数为 $e^{\mu_0 B/kT}+e^{-\mu_0 B/kT}$,于是整个系统的配分函数为

$$z=(e^{\mu_0 B/kT}+e^{-\mu_0 B/kT})^N$$

(2) 系统的能量

$$\overline{E}=-N\mu_0 B\frac{e^{\mu_0 B/kT}-e^{-\mu_0 B/kT}}{e^{\mu_0 B/kT}+e^{-\mu_0 B/kT}}=-N\mu_0 B\tanh\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)$$

故比热容

$$c=\frac{\mathrm{d}\overline{E}}{\mathrm{d}T}=Nk\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)^2\frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)}$$

(3)

$$\overline{M}=N\mu_0\tanh\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)$$

$$\chi\equiv\frac{\mathrm{d}\overline{M}}{\mathrm{d}B}=\frac{N\mu_0^2}{kT}\frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)}$$

高温下

$$\chi\propto\frac{1}{T}$$

7.28　无相互作用的自旋系统,处在外磁场 H 的作用下.由 $S=k(\ln z+\beta E)$ 导出 S 对 H 和 T 的关系为 $S=f(H/T)$.其中 z 为配分函数,E 为能量,$\beta=1/kT$,$f(x)$ 为某函数,其具体形式不必确定.说明:如果系统在恒定温度下磁化,然后再绝热去磁,会产生冷却.为什么上述技术仅在极低温下用来制冷?如何使系统 $T<0$K?这能得到 $T=0$K 吗?

解　单个自旋只有两个能级:$\mu H,-\mu H$,单个自旋的配分函数 $z=e^{-\beta\mu H}+e^{\beta\mu H}$.体系的配分函数 $Z=[z]^N=\left(2\cosh\frac{\mu H}{kT}\right)^N$.其中 N 为自旋的总数.所以能量

$$E=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln[2\cosh(\mu H\beta)]=-N\mu H\tanh\left(\frac{\mu H}{kT}\right)$$

故熵

$$S=k(\ln z+\beta E)=Nk\left\{\ln\left[2\cosh\left(\frac{\mu H}{kT}\right)\right]-\frac{\mu H}{kT}\tanh\left(\frac{\mu H}{kT}\right)\right\}=f\left(\frac{H}{T}\right)$$

当系统经等温磁化后,达到某一状态,其熵为 S,然后再绝热去磁,因绝热过程系统的熵不变,由 $S=f\left(\frac{H}{T}\right)$,$T$ 也必须相应减小,以保持函数的宗量$\left(\frac{H}{T}\right)$不变.因而系统的温度降低,即产生冷却效果.

上述冷却效果是利用具有自旋的磁性粒子在外磁场中的性质得到的.实际上,这些磁性粒子是处在晶格离子之中,这要求晶格离子的熵和比热容比磁性粒子系统的熵和比热容要小得多才行,否则,不能产生致冷作用.为此要温度很低,即 $T\lesssim 1$K.

当外磁场增加到某一数值后,突然反向,在小于自旋磁矩的驰豫时间内,可以形成

$T<0\text{K}$的状态. 但不能获得 $T=0\text{K}$，因 $T<0\text{K}$ 的状态是系统能量更高的状态.

7.29 Curie-Weiss 模型. 考虑 N 个原子($N\approx 10^{23}$)的晶格. 原子的自旋量子数 $s=\frac{1}{2}$，$m_s=\pm\frac{1}{2}$，第 i 个原子的磁矩为 $\mu_i=g\mu_B s_i$，其中 g 为 Lande 因子，μ_B 为玻尔磁子($\mu_B=e\hbar/2mc$). 假设原子间的相互作用不显著，它们处于平衡态，温度为 T. 置于 $\boldsymbol{H}=Hz$ 的外磁场中.

(1) 证明配分函数为 $z=(2\cosh\eta)^N$，其中 $\eta=g\mu_B H/2kT$；

(2) 求出晶体熵 S 的表达式(只考虑自旋态的贡献)，算出 S 在强磁场($\eta\gg 1$)和弱磁场($\eta\ll 1$)下的极限值；

(3) 绝热去磁是冷却物质到 1K 以下的重要过程. 在该过程中，样品始终与温度为 T_0 的热源接触，施于样品的磁场从 0 增加到 H_0，然后将样品撤离热源同时外磁场减小到 $H_1<H_0$. 样品最终温度是多少？

(4) 磁化强度 M 和磁化率 χ 分别定义为 $M=\sum_{i=1}^{N}\overline{(\mu_i)_z}$，和 $\chi=M/H$. 求出 M 和 χ 的表达式，并计算它们的弱场极限. 现假设每个原子与最近邻的 n 个原子在该原子的位置上产生一个"平均场"$\overline{H}$，其中 $g\mu_B\overline{H}=2\alpha\langle\sum_{k=1}^{n}(S_k)_z\rangle$，$\alpha$ 为表征相互作用强度的参数；

(5) 利用平均场近似和(4)的结果，计算弱场(即高温)极限下的磁化率 χ. χ 成为无穷时的温度 T_c 是多少？

解 (1) 配分函数 $z=(e^{-g\mu_B H/2kT}+e^{g\mu_B H/2kT})^N=(2\cosh\eta)^N$，其中，$\eta=g\mu_B H/2kT$.

(2) 自由能 $F=-kT\ln z$，熵 $S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_H=Nk[\ln(2\cosh\eta)-\eta\tanh\eta]$. 当 $\eta\gg 1$，$S\approx Nk(1+2\eta)e^{-2\eta}$. 当 $\eta\ll 1$，$S\approx Nk\ln 2$.

(3) 绝热去磁，样品熵不变，即 $S_1=S_0$，因而 η 不变，$\eta_1=\eta_0$，于是有 $T_1=H_1T_0/H_0$，故 $T_1<T_0$.

(4) 磁矩 $M=\sum_{i=1}^{N}\overline{(\mu_i)_z}=-\frac{\partial F}{\partial H}=kT\left(\frac{\partial}{\partial H}\ln z\right)_T=\frac{Ng\mu_B}{2}\tanh\frac{g\mu_B H}{2kT}$

磁化率

$$\chi=M/H=\frac{Ng\mu_B}{2H}\tanh\frac{g\mu_B H}{2kT}$$

在弱场极限，

$$M\approx\frac{N}{4kT}(g\mu_B)^2 H$$

$$\chi=\frac{N}{4kT}(g\mu_B)^2$$

(5) 由平均场定义，$\overline{H}=\frac{2\alpha}{g\mu_B}\cdot\frac{n}{N}\cdot\frac{M}{g\mu_B}$，其中 M 为总磁矩. 利用(4)的结果.

$$M\approx\frac{N}{4kT}(g\mu_B)^2(H+\overline{H})=\frac{N}{4kT}(g\mu_B)^2\left[H+\frac{2\alpha}{(g\mu_B)^2}\cdot\frac{n}{N}M\right]$$

故有

$$M=H\frac{N}{4kT}(g\mu_B)^2\Big/\left(1-\frac{\alpha n}{2kT}\right)$$

$$\chi = \frac{N}{4kT}(g\mu_B)^2 \bigg/ \left(1 - \frac{an}{2kT}\right)$$

当 $T = T_c = an/2k$ 时，$\chi \to \infty$.

7.30 某一绝缘固体含有 N_A 个非磁性原子及 N_I 个磁性杂质原子，它们的自旋都是 $\frac{3}{2}$. 每个杂质原子的自旋是自由的，它的转动与其他原子无关. 存在一个很弱的，在大多数情况下可以将其忽略的自旋-声子相互作用，因此固体与杂质之间也具有一个弱的相互作用.

(1) 在常温 T 下加一磁场于此系统，磁场的强度足以使自旋都排列起来. 当加上磁场时，此系统的熵变是多少？符号是什么？

(2) 现在此系统处于绝热状态，没有热量进出. 将磁场减为零，问此固体的温度将增加还是降低？

(3) 假定此固体的比热容为 $c = 3N_A k$，其中 k 为玻尔兹曼常量. 问由(2)的去磁而产生的温度变化是多少？（忽略固体中所有可能的体积变化效应.）

解 (1) 熵 $S = k\ln$(微观态数). 加磁场前自旋系统的熵 $S = kN_I\ln 4$，加磁场后自旋系统的熵 $S = 0$. 因此熵减少 $kN_I\ln 4$.

(2) 绝热去磁时，非磁性原子体系把一部分能量转移到自旋系统，其能量减少，温度降低.

(3) 有磁场时，固体的熵为 $S = 3N_A k\ln(T/T_0)$. 撤掉磁场后 $S = 3N_A k\ln(T'/T_0) + N_I k\ln 4$. 绝热去磁熵不变，因此

$$T' = aT$$

式中，$a = 4^{-N_I/3N_A}$.

7.31 在长方形的导体空腔内，频率为 ω 的光子数的涨落的方均根值是多少？它总比平均光子数少吗？

解 考虑一个频率为 ω 的光子模式(即态)，它可以被 0,1,2,… 个光子占据，记 $\lambda = \frac{\hbar\omega}{kT}$，则光子数的平均值为

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n\lambda}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\lambda}} = -\frac{1}{z}\frac{\partial z}{\partial \lambda}$$

式中，配分函数

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\lambda} = \frac{1}{1 - e^{-\lambda}}$$

故

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\lambda} - 1}$$

$$\overline{n^2} = \frac{1}{z}\frac{\partial^2}{\partial \lambda^2} z = \frac{\partial}{\partial \lambda}\left(\frac{1}{z}\frac{\partial z}{\partial \lambda}\right) + \left(\frac{1}{z}\frac{\partial z}{\partial \lambda}\right)^2$$

$$\overline{(\Delta n)^2} = -\frac{\partial}{\partial \lambda}\bar{n} = \frac{e^{\lambda}}{(e^{\lambda}-1)^2}$$

$$\sqrt{\overline{(\Delta n)^2}} = \frac{e^{\lambda/2}}{e^{\lambda}-1} = \bar{n}e^{\lambda/2} > \bar{n}$$

光子数的涨落方均根值总比平均值大.

7.32　一经典系统由哈密顿量 H 描述,H 是一组广义坐标 q_i 和广义动量 p_i 的函数.运动的正则方程为

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i},\quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

求相空间密度 ρ 的连续性方程,并由此证明该系统的熵是不变的.考虑受到摩擦约束的一个系统.为简单起见,考虑一个一维阻尼振子,运动方程为

$$\begin{cases} \dot{p} = -kq - \dfrac{\gamma p}{m} \\ \dot{q} = \dfrac{p}{m} \end{cases}$$

其中 m 为质量,k 为弹性常数,$\gamma>0$ 为与摩擦有关的常数.ρ 的方程如何?证明这时熵是时间的递减函数.最后一个结论和热力学第二定律相符吗?

解　ρ 的守恒方程为

$$\frac{d\rho}{dt} + \sum_i \rho\left[\frac{\partial}{\partial q_i}(\dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i}(\dot{p}_i)\right] = 0$$

利用

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i},\quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

我们可得

$$\frac{d\rho}{dt} = 0$$

即沿着相轨道,ρ 是不变的.由于相轨道在等能面上,故 $\frac{d\rho}{dt}=0$ 表明无能级跃迁,于是熵不变.对一维阻尼振子,有

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho\left(-\frac{\gamma}{m}\right) = 0$$

因此,沿着相轨道(流线),有

$$\rho = \rho_0 e^{(\gamma/m)t}$$

即态密度是不断增加的.另一方面,由运动方程得

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}q^2\right) = -\gamma\left(\frac{dq}{dt}\right)^2 < 0$$

即沿流线能量减小,或者说流线指向低能区.于是,结合两者可知,系统存在着高能态向低能态的跃迁.于是,系统的熵是时间的减函数.振子不是孤立体系,熵减少并不与第二定律矛盾.

二、与热库相接触的粒子间有相互作用的热平衡体系

7.33　在等边三角形的每个顶点上都有一个自旋量子数为1/2的粒子，它们间的相互作用哈密顿量为

$$H = \frac{\lambda}{3}(\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 + \boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \boldsymbol{\sigma}_3 + \boldsymbol{\sigma}_3 \cdot \boldsymbol{\sigma}_1)$$

式中，$\boldsymbol{\sigma}$为泡利算子，λ为相互作用常数. 试给出这个自旋体系的能级E，总自旋S，简并度g. 导出配分函数Z.

解　体系由三个自旋量子数为1/2的粒子构成. 体系的哈密顿量为

$$H = \frac{\lambda}{3}(\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 + \boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \boldsymbol{\sigma}_3 + \boldsymbol{\sigma}_3 \cdot \boldsymbol{\sigma}_1) \tag{1}$$

式中，$\boldsymbol{\sigma}$是泡利算子，λ为相互作用常数. 体系的总自旋算子为

$$\boldsymbol{S} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}_1 + \boldsymbol{\sigma}_2 + \boldsymbol{\sigma}_3) \tag{2}$$

因为$\boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_j = \boldsymbol{\sigma}_j \cdot \boldsymbol{\sigma}_i$，$\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\sigma} = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2 = 3$. 由式(1)和式(2)，体系的哈密顿量可写为

$$H = \frac{\lambda}{6}(4\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{S} - 9) \tag{3}$$

由式(3)，体系的能量为

$$E = \frac{\lambda}{6}[4S(S+1) - 9] \tag{4}$$

式中，S为总自旋量子数；$S=3/2, 1/2$. 当$S=3/2$时，能量$E=\lambda$，简并度$g=2S+1=4$；当$S=1/2$时，能量$E=-\lambda$，简并度$g=4$. $g=4$而不是$g=2$，是因为三个自旋1/2的粒子，有两种独立的方式形成自旋$S=1/2$态. 体系的配分函数为

$$Z = 4\exp\left(-\frac{\lambda}{kT}\right) + 4\exp\left(\frac{\lambda}{kT}\right) = 8\cosh\left(\frac{\lambda}{kT}\right) \tag{5}$$

式中，T为体系的温度，k是玻尔兹曼常量.

7.34　N个自旋1/2的粒子排长一条直线，仅仅最近邻粒子间有相互作用. 当两近邻自旋都向上或都向下时，两者间的相互作用能量为J，当两近邻自旋是一个向上一个向下时，相互作用能量为$-J$(用量子力学语言，近邻对i与j间的相互作用能量是$J\sigma_Z^i\sigma_Z^j$). 这个集合在温度T时的配分函数是什么？

解　N个自旋1/2的粒子排长一条直线，仅仅最近邻粒子间有相互作用. 当两近邻自旋都向上或都向下时，两者间的相互作用能量为J，当两近邻自旋是一个向上一个向下时，相互作用能量为$-J$. 这是铁磁体的一维伊辛模型. N个自旋有$N-1$个相互作用对. 令N_p为平行自旋对的个数，N_a为反平行自旋对的个数，则

$$N_p + N_a = N - 1 \tag{1}$$

一个给定的构形的能量为

$$E = J(N_p - N_a) = J(2N_p - N + 1) \tag{2}$$

式中，J是相互作用常数. 这个集合的配分函数为

$$
\begin{aligned}
Z &= \sum_{\{\text{量子态}\}} \exp(-E/kT) = 2\sum_{N_p=0}^{N-1} \frac{(N-1)!}{N_p! \cdot N_a!} \exp\left[-\frac{J(N_p-N_a)}{kT}\right] \\
&= 2\exp\left[\frac{J(N-1)}{kT}\right]\sum_{N_p=0}^{N-1} \frac{(N-1)!}{N_p! \cdot (N-1-N_p)!} \exp\left(-\frac{2JN_p}{kT}\right) \\
&= 2\left[1+\exp\left(-\frac{2J}{kT}\right)\right]^{N-1} \cdot \exp\left[\frac{J(N-1)}{kT}\right] = 2^N \cosh^{N-1}\left(\frac{J}{kT}\right)
\end{aligned} \tag{3}
$$

上式中有一个因子 2,是因为反转所有自旋的方向不改变 N_p 和 N_a,但产生一个新的构型.

7.35 已知由 N 个带电的有相互作用的粒子构成的体系遵守经典力学和经典统计规律.证明这个体系的磁化率严格为零.

解 任何一个体系的热力学性质或统计性质,都完全决定于体系力学量取各种可能值的概率,决定于概率密度或分布函数;体系的分布函数又直接依赖于体系的能量,因而,能量在决定体系的热力学性质或统计性质上,始终处于中心地位.我们在讨论体系的热力学性质或统计性质时,首先要给出或明确体系的能量表达式;这是第一要务,是所建"模型"的具体体现,是讨论的前提.设 m 是粒子质量,p_i 为粒子 i 的动量,$\Phi_{i,j,\cdots}$是粒子 i,粒子 $j\cdots$之间的相互作用能量,它只依赖于粒子间的距离,与粒子动量无关.体系由 N 个带电粒子构成,体系的能量为

$$
E = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m} p_i^2 + \sum_{i<j<,\cdots} \Phi_{i,j,\cdots} \tag{1}
$$

按照正则分布,粒子 i 的动量处在 $\boldsymbol{p}_i$ 与 $\boldsymbol{p}_i+\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i$ 内的概率为

$$
\begin{aligned}
f(\boldsymbol{p}_i)\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i &= \frac{\left[\int\cdots\int \exp(-\beta E)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{r}_N\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{p}_{i-1}\mathrm{d}\boldsymbol{p}_{i+1}\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{p}_N\right]\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i}{\int\cdots\int \exp(-\beta E)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{r}_N\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{p}_N} \\
&= \frac{\exp(-p_i^2/2mkT)}{\int \exp(-p_i^2/2mkT)\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i}\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i = \left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{p_i^2}{2mkT}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i
\end{aligned} \tag{2}
$$

这样,一个分子的速度处在 $\boldsymbol{v}$ 与 $\boldsymbol{v}+\mathrm{d}\boldsymbol{v}$ 内的概率为

$$
f(\boldsymbol{v})\mathrm{d}\boldsymbol{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{v} \tag{3}
$$

式(3)表明,粒子间有相互作用的经典体系仍然遵守麦克斯韦速度分布.因此,按经典力学和经典统计,不管粒子间是否有相互作用,或者说,不管粒子间有怎样的相互作用,如果粒子可以具有速度 $\boldsymbol{v}$,则一定可以具有速度 $-\boldsymbol{v}$;这两个速度大小相等,方向相反,并且以相同的概率出现.在外磁场 $\boldsymbol{B}$ 中,与带电粒子具有速度 $\boldsymbol{v}$ 对应,带电粒子会具有磁矩 $\boldsymbol{p}_m$,并且 $p_m B = mv_\perp^2/2$,$v_\perp$ 是 $\boldsymbol{v}$ 在与 $\boldsymbol{B}$ 垂直的平面上的分量.这样,在外磁场 $\boldsymbol{B}$ 中,如果带电粒子可以具有磁矩 $\boldsymbol{p}_m$,则一定可以具有磁矩 $-\boldsymbol{p}_m$.这两个磁矩大小相等,方向相反,并且以相同的概率出现.因此,带电粒子体系的总磁矩为零.这样,无论带电粒子间是否有相互作用,遵守经典力学和经典统计规律的带电粒子体系的磁化率严格为零.

7.36 (1) 证明:体系的自由能 F 与温度 T 和体系的配分函数的对数 $\ln Z$ 有关系 $F = -kT\ln Z$,k 是玻尔兹曼常量.

（2）证明玻尔兹曼气体的自由能具有可加性.

解 （1）体系的内能 U 及熵 S 与配分函数的对数 $\ln Z$ 分别有如下关系：

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z \tag{1}$$

$$S = k\left(\ln Z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right) \tag{2}$$

利用式(1)和式(2)可得，体系的自由能为

$$F = U - TS = -kT\ln Z \tag{3}$$

因为式(1)～(3)与体系配分函数 Z 的具体表达式无关，因此它们既适用于由近独立粒子构成的理想气体，包括玻尔兹曼气体，费米气体和玻色气体；也同样适用于粒子间有相互作用的气体. 在玻尔兹曼统计中，理想气体的能量 $E = \sum_i N_i\varepsilon_i$，$\varepsilon_i$ 和 N_i 分别为单粒子能级 i 的能量与占有数. 计及粒子的全同性或粒子不可分辨后，气体的配分函数为

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{\text{量子态}\}}\exp(-\beta E) = \sum\nolimits_{\{N_i\}}\frac{1}{\prod_i N_i!}\exp\left(-\beta\sum\nolimits_i N_i\varepsilon_i\right) \\ &= \frac{1}{N!}\sum\nolimits_{\{N_i\}}\frac{N!}{\prod_i N_i!}\prod\nolimits_i[\exp(-\beta\varepsilon_i)]^{N_i} = \frac{1}{N!}z_1^N \end{aligned} \tag{4}$$

式中，z_1 是单粒子配分函数：

$$z_1 = \sum\nolimits_i g_i\exp(-\beta\varepsilon_i) = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \tag{5}$$

式中，g_i 是单粒子能级 i 的简并度.

（2）由式(3)～(5)，计及粒子的全同性后，玻尔兹曼气体的自由能为

$$\begin{aligned} F &= -NkT\ln z_1 + NkT\ln N \\ &= NkT\ln\frac{N}{V} - \frac{3}{2}NkT\ln T - \frac{3}{2}NkT\ln\frac{2\pi mk}{h^2} \end{aligned} \tag{6}$$

由式(6)，计及粒子的全同性或粒子不可分辨后，玻尔兹曼气体的自由能具有可加性.

7.37 试由正则分布证明：体系的熵 $S = -k\sum_s\rho_s\ln\rho_s$，式中 ρ_s 是体系处在状态 s 的概率.

解 设 T 是体系的温度，E_s 是体系处在状态 s 时具有的能量，Z 是体系的配分函数. 按正则分布，体系处在状态 s 的概率为

$$\rho_s = \frac{1}{Z}\exp(-\beta E_s) \tag{1}$$

式中，$\beta = 1/kT$. 由式(1)可得

$$\ln\rho_s = -(\ln Z + \beta E_s)$$

因而，我们有

$$\sum_s\rho_s\ln\rho_s = -\sum_s\rho_s(\ln Z + \beta E_s) = -(\ln Z + \beta\overline{E}) \tag{2}$$

式中，$\overline{E} = \sum_s E_s\rho_s = -\partial\ln Z/\partial\beta$ 是体系的平均能量. 按正则分布，体系的熵为

$$S = k\left(\ln Z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right) = k(\ln Z + \beta\overline{E}) \tag{3}$$

这样，由式(2)与式(3)得到，体系的熵可表示为

$$S = -k\sum_s \rho_s \ln \rho_s \tag{4}$$

因为式(1)～(4)与体系配分函数 Z 的具体表达式无关，因此它们既适用于由近独立粒子构成的理想气体，包括玻尔兹曼气体，费米气体和玻色气体；也同样适用于粒子间有相互作用的气体.

7.38　试由正则分布证明，由 N 个粒子构成的经典体系遵守广义能量均分定理：平均值 $\overline{x_i \partial H/\partial x_j} = \delta_{ij}kT$，式中 $H=H(q,p)=H(q_1,\cdots,q_{3N};p_1,\cdots,p_{3N})$ 是体系的哈密顿量，x_i、x_j 分别是 $6N$ 个广义坐标及广义动量中的任意一个.

解　已知 $H=H(q,p)=H(q_1,\cdots,q_{3N};p_1,\cdots,p_{3N})$ 是体系的哈密顿量，x_i、x_j 分别是 $6N$ 个广义坐标及广义动量中的任意一个. 当 $x_j\to\pm\infty$ 时，$H\to\infty$. 按照正则分布，平均值

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}} = \frac{\int x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}\exp[-\beta H(q,p)]\mathrm{d}\Omega}{\int \exp[-\beta H(q,p)]\mathrm{d}\Omega} \tag{1}$$

式中，$\beta = 1/kT$，$\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_{3N}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_{3N}$. 因为 $\partial x_i/\partial x_j = \delta_{ij}$，故

$$\begin{aligned}&\int_{-\infty}^{\infty} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}\exp(-\beta H)\mathrm{d}x_j \\ &= -\frac{1}{\beta}x_i\exp(-\beta H)\Big|_{x_j=-\infty}^{x_j=\infty} + \frac{1}{\beta}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial x_i}{\partial x_j}\exp(-\beta H)\mathrm{d}x_j \\ &= \delta_{ij}kT\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-\beta H)\mathrm{d}x_j\end{aligned} \tag{2}$$

令体系的相空间体积元 $\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}x_j\mathrm{d}\Omega_j$，利用式(2)，我们可得

$$\int x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}\exp(-\beta H)\mathrm{d}\Omega = \int x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}\exp(-\beta H)\mathrm{d}x_j\mathrm{d}\Omega_j = \delta_{ij}kT\int\exp(-\beta H)\mathrm{d}\Omega \tag{3}$$

这样，由式(1)和式(3)，我们得到广义能量均分定理

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}} = \delta_{ij}kT \tag{4}$$

因为无论体系的粒子间是否有相互作用，式(1)～(3)均成立，故无论体系的粒子间是否有相互作用，广义能量均分定理式(4)都成立.

对于近独立粒子体系，

$$H = \sum_i \varepsilon_i(p_i) + \sum_i \varphi_i(q_i) \tag{5}$$

式中，$\varepsilon_i(p_i)$ 是粒子 i 的动能，$\varphi_i(q_i)$ 是粒子 i 的势能. 取 $x_i=p_i$，$x_j=p_j$，则由式(4)与式(5)可得

$$\overline{p_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial p_j}} = \delta_{ij}kT \tag{6}$$

对非相对论粒子，$\varepsilon_i = p_i^2/2m$，由式(6)得 $\overline{\varepsilon_i} = kT/2$. 对极端相对论粒子，$\varepsilon_i = cp_i$，由式(6)得 $\overline{\varepsilon_i} = kT$. 取 $x_i=q_i$，$x_j=q_j$，则由式(4)与式(5)可得

$$\overline{q_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial q_j}} = \delta_{ij}kT \tag{7}$$

若 $\varphi_i = kq_i^2/2$，则由式(7)可得，$\overline{\varphi_i} = kT/2$. 上述由式(6)和式(7)得到的结果，正是我们熟知的"能量按自由度均分".

7.39　试由广义能量均分定理证明：由 N 个粒子构成的经典体系遵守位力定理

$$\sum_i \overline{q_i F_i} = -3NkT$$

式中，q_i 是广义坐标 i，F_i 是作用在自由度 i 上的力，$\overline{q_i F_i}$ 是 $q_i F_i$ 的平均值.

解　已知 N 是体系的粒子数，$H = H(q,p) = H(q_1,\cdots,q_{3N};p_1,\cdots,p_{3N})$ 是体系的哈密顿量，x_i, x_j 分别是 $6N$ 个广义坐标及广义动量中的任意一个. 由 N 个粒子构成的经典体系遵守的广义能量均分定理为

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}} = \delta_{ij} kT \tag{1}$$

由正则方程和牛顿定律，我们有

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} p_i = -F_i \tag{2}$$

式中，F_i 是在自由度 i 上的作用力. 这样，取 $x_i = x_j = q_i$，则由式(1)和式(2)可得

$$\overline{q_i F_i} = -kT \tag{3}$$

由式(3)，我们得到位力定理

$$\sum_i \overline{q_i F_i} = -3NkT \tag{4}$$

因为无论体系的粒子间是否有相互作用，式(1)～(3)均成立，故无论体系的粒子间是否有相互作用，位力定理式(4)都成立.

对经典非相对论粒子，自由度 i 上的平均动能 $\overline{K_i} = kT/2$. 因此，对经典非相对论气体，式(3)可记作

$$2\overline{K_i} + \overline{q_i F_i} = 0 \tag{5}$$

对经典非相对论气体，式(4)化为

$$2\overline{K} + \sum_i \overline{q_i F_i} = 0 \tag{6}$$

式中，$\overline{K} = \sum_i \overline{K_i}$ 是气体分子的平均动能之和.

7.40　从位力定理出发，证明对平衡态有

(1) 如果 $c_p/c_V = \gamma = 5/3$，则有限气体构型的总内能就等于总动能；

(2) 只有当 $c_p/c_V > \dfrac{4}{3}$ 时，有限气体构型才可能处于(粒子本身所产生的)牛顿引力平衡.

解　对于有限气体构型，在位力定理

$$2\overline{K} + \sum_i \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i = 0$$

中，$\overline{K}$ 为平均总动能，F_i 为分子 i 所受到的气体所有其他分子对其作用的合力. 对于牛顿引力，有

$$\sum_i \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i = -\sum_{j\neq i} r_{ij} \cdot \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} = \sum_{j<i} V(r_{ij})$$

式中 $r_{ij} = |r_i - r_j|$，因而有

$$2\overline{K} + \overline{V} = 0$$

式中，$\overline{V}$为总势能.

(1) 我们把体系局域地看作理想气体，从而分子的内能密度(即平动能与内部能量之和)$\overline{u}(\boldsymbol{r})$和动能密度$\overline{K}(\boldsymbol{r})$满足

$$\overline{u}(\boldsymbol{r}) = \frac{2}{3}\frac{1}{\gamma-1}\overline{K}(\boldsymbol{r}), \quad \overline{K}(\boldsymbol{r}) = \frac{3}{2}kT(\boldsymbol{r})$$

因而$\overline{U}=\frac{2}{3}\frac{1}{\gamma-1}\overline{K}$为总内能. 所以，当 $\gamma=5/3$ 时，$\overline{U}=\overline{K}$.

(2) 又由位力定理得 $3(\gamma-1)\overline{U}+\overline{V}=0$，故体系的总能量

$$E = \overline{U} + \overline{V} = (4-3\gamma)\overline{U}$$

要使体系处于稳定平衡而不至于分散到无穷远，应有 $E<0$. 注意到$\overline{U}>0$，有 $\gamma>4/3$.

7.41 一系统由 N 个质量为 m 的近独立粒子组成，在高温下达到热平衡(可以用经典统计). 粒子绕其平衡位置做一维振动，就下述情况求系统的热容量：

(1) 恢复力和位移 x 成正比；

(2) 恢复力和位移 x 的立方成正比. 不必具体求出积分即可得出结果.

解 按位力定理，若分子所受到的作用势 $V\propto x^n$，则分子平均动能$\overline{T}$与平均势能$\overline{V}$的关系为 $2\overline{T}=n\overline{V}$. 又按能量均分定理，对一维运动，$\overline{T}=\frac{1}{2}kT$. 因此，

(1) $f\propto x, V\propto x^2, n=2$. 于是$\overline{V}=\overline{T}=\frac{1}{2}kT$. $E=\overline{T}+\overline{V}=kT$. 一个分子的热容量为 k，体系的比热容 $c_v=Nk$.

(2) $f\propto x^3, V\propto x^4, n=4$，因而$\overline{V}=\frac{1}{2}\overline{T}=\frac{1}{4}kT, E=\frac{3}{4}kT$. 一个分子的热容量为$\frac{3}{4}k$. 体系的比热容 $c_V=\frac{3}{4}Nk$.

7.42 两个磁偶极子 M_1 和 M_2 相距为 R，偶极子位置固定，但取向可以自由选择. 它们和温度为 T 的环境达到热平衡，求两偶极子之间的平均作用力 F，在高温极限$\frac{M_1M_2}{kTR^3}\ll 1$下，可以用经典方法处理. 注：两偶极子之间的势能为

$$\phi = \frac{3(\boldsymbol{M}_1\cdot\boldsymbol{R})(\boldsymbol{M}_2\cdot\boldsymbol{R})-(\boldsymbol{M}_1\cdot\boldsymbol{M}_2)R^2}{R^5}$$

解 以两偶极子连线为 z 轴，有

$$\phi = \frac{M_1M_2}{R^3}[2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\varphi_1-\varphi_2)]$$

经典配分函数为

$$z=\int e^{-\beta\phi}d\Omega_1 d\Omega_2 = \int\exp\left[-\frac{\beta M_1M_2}{R^3}(2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\varphi_1-\varphi_2))\right]d\Omega_1 d\Omega_2$$

由于 $\lambda=\frac{\beta M_1M_2}{R^3}\ll 1$，把被积函数展开，精确到第一个关于 λ 的非零项，并注意 $\cos\theta$ 线性项积分为 0，得

$$z=\int\left[1+\frac{\lambda^2}{2}(2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\varphi_1-\varphi_2))^2\right]d\Omega_1 d\Omega_2$$

$$= 16\pi^2 + \frac{32\pi^2}{9}\lambda^2 + \frac{16\pi^2}{9}\lambda^2 = 16\pi^2\left(1 + \frac{1}{3}\lambda^2\right)$$

两粒子间的平均相互作用能量为

$$u = -\frac{1}{z}\frac{\partial z}{\partial \beta} = \frac{16\lambda}{37 + 8\lambda^2} \cdot \frac{M_1 M_2}{R^3}$$

两偶极子间的平均作用力为

$$F = -\frac{\partial u}{\partial R} = \frac{16kT}{R} \cdot \frac{74\lambda^2}{37 + 8\lambda^2}$$

7.43 排在直线上的三个自旋构成的系统(图 7.5(a)),通过最近邻作用而相互耦合.每个自旋 $s=\frac{1}{2}$ 都具有与自旋同向的磁矩 $\boldsymbol{\mu} = 2\mu\boldsymbol{s}$.这个系统在沿 z 轴的外磁场 H 中处于热平衡,温度为 T.系统的哈密顿量 $\mathscr{H}$ 近似由伊辛模型给出,这里真实的自旋-自旋相互作用由形为 $Js_z(i)s_z(i+1)$ 的项代替:

$$\mathscr{H} = Js_z(1)s_z(2) + Js_z(2)s_z(3) - 2\mu H[s_z(1) + s_z(2) + s_z(3)]$$

式中 J 和 μ 为正值常数.

(1) 列出系统所有可能的微观态和其相应的能量,绘出作为 H 函数的能级图,标明简并度;

(2) 对下列的每一条件,写出内能 $U(T,H)$,熵 $S(T,H)$ 和磁矩 $M(T,H)$ 的极限值:①$T=0$ 和 $H=0$;②$T=0$ 和 $0<H\ll J/\mu$;③$T=0$ 和 $J/\mu\ll H$;④$J\ll kT$ 和 $H=0$;

(3) 以简单物理考虑为基础,不做任何计算,画出恒定场强下的比热容 $c_H(T,H)$ 在 $H=0$ 时的曲线.在非常高和非常低的极限温度 T 下,依赖于 T 的主项是什么?

(4) 求出配分函数 $Q(T,H)$ 的解析表达式;

(5) 求磁矩 $M(T,H)$,当 $kT\gg\mu H$ 和 J 时,求出 $M(T,H)$ 的近似表达式.

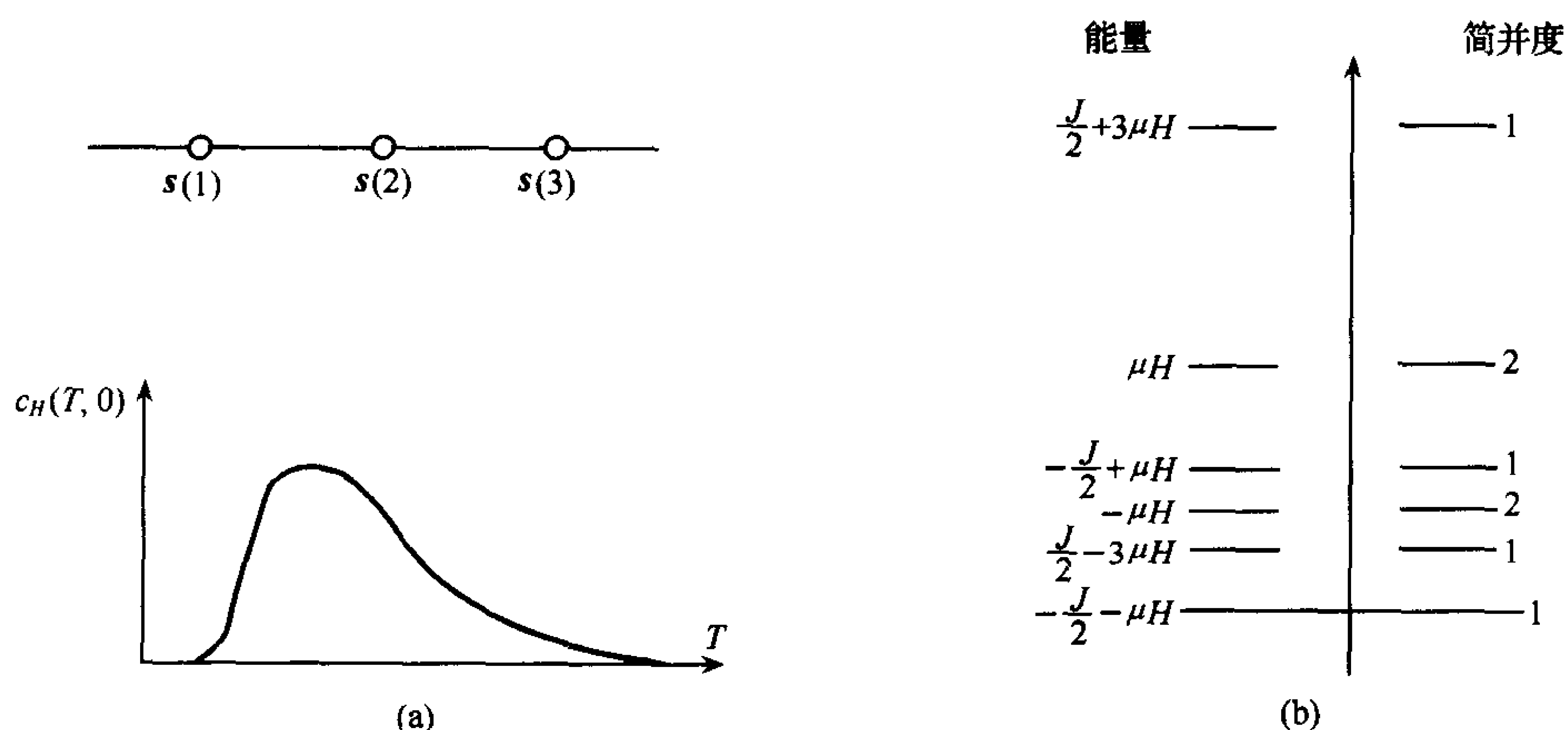


图 7.5

解 (1) 用数组 $(s_z(1),s_z(2),s_z(3))$ 表示系统的微观态,相应的能量记为 $E(s_z(1),s_z(2),s_z(3))$:

$$E\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right) = \frac{J}{2} - 3\mu H$$

$$E\left(\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)=-\frac{J}{2}-\mu H$$

$$E\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right)=E\left(-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)=-\mu H$$

$$E\left(-\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right)=-\frac{J}{2}+\mu H$$

$$E\left(-\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)=E\left(\frac{1}{2},-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right)=\mu H$$

$$E\left(-\frac{1}{2},-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right)=\frac{J}{2}+3\mu H$$

能级图如图 7.5(b)所示.图中,我们假定了 $2\mu H>J/2>\mu H$.

(2) ① $U=-\frac{J}{2},M=\pm\mu,S=k\ln 2$

② $U=-\frac{J}{2}-\mu H,M=\mu,S=0$

③ $U=\frac{J}{2}-3\mu H,M=3\mu,S=0$

④ $U=0,M=0,S=k\ln 2^3=3k\ln 2$

(3) $H=0$ 时,系统有三个能级$\left(-\frac{J}{2},0,\frac{J}{2}\right)$. $T=0$ 时,系统在基态;$0<kT\ll\frac{J}{2}$时,系统能量增加 $\Delta E\propto e^{-J/2kT}$,则 $c_H\propto\frac{1}{T^2}e^{-J/2kT}$,随后系统能量快速增加,相应有 c_H 随温度上升;随着系统接近均匀占据所有能级,能量增加速度下降,c_H 下降;$kT\gg J$ 时,$\Delta E\propto 1-e^{-J/2kT}\propto\frac{1}{T}$,即 $c_H\propto\frac{1}{T^2}$. 最后系统能量不随温度变化,$c_H=0$. 在恒定场强下,比热容 $c_H(T,H)$在 $H=0$ 时的曲线如图 7.5(c)所示.

(4) 配分函数

$$Q=e^{-\beta(J/2-3\mu H)}+e^{\beta(J/2+\mu H)}+2e^{\beta\mu H}+e^{-\beta(-J/2+\mu H)}+2e^{-\beta\mu H}+e^{-\beta(J/2+3\mu H)}$$

$$=2e^{-\beta J/2}\cosh(3\beta\mu H)+2(e^{\beta J/2}+2)\cosh(\beta\mu H)\quad\left(\text{其中 }\beta=\frac{1}{kT}\right)$$

(5) 磁矩

$$M=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial H}\ln Q=\frac{2\mu}{Q}\left[3e^{-\beta J/2}\sinh(3\beta\mu H)+(e^{\beta J/2}+2)\sinh(\beta\mu H)\right]$$

当 $kT\gg\mu H$ 和 J 时,$Q\approx 8$,则 $M\approx 3\beta\mu^2 H$

7.44 一由伊辛自旋组成的晶体点阵,每个位置上自旋可取 $s_l=\pm 1$,当有外场 $\boldsymbol{H}=(0,0,H_0)$时,系统的哈密顿量为

$$H=-J\sum_{l,l'}s_l s_{l'}-\mu_B H_0\sum_l s_l$$

式中,$J>0$ 为常数. $\sum_{l,l'}$为对所有近邻位置求和(每个位置都有 P 个近邻位置).

(1) 温度为 T 时,求自由能的表达式;

(2) 应用平均场近似,推出计算 $H_0=0^+$时瞬态磁化强度 $m=\overline{S_0}$的方程,并求临界温度 T_c($T<T_c$ 时 $m\neq 0$);

(3) $T \to T_c$ 时，$m(T, H_0=0) \approx$ 常数. $\left(1-\dfrac{T}{T_c}\right)^\beta$，求临界指数 β；

(4) 求 $T=T_c$ 附近，给定外场 H_0 的比热容 $c(H_0=0)$ 的行为.

解 设 N_A 表示 $s_l=+1$ 的总粒子数，N_B 表示 $s_l=-1$ 的总粒子数，N_{AA} 表示 s_l 均为 $+1$ 的近邻对数，N_{BB} 表示 s_l 均为 -1 的近邻对数，N_{AB} 表示 s_l 取不同值的近邻对数，哈密顿量表示成

$$H = -J(N_{AA} + N_{BB} - N_{AB}) - \mu_0 H_0 (N_A - N_B)$$

考虑 A 状态($s=+1$)的近邻对数，有

$$PN_A = 2N_{AA} + N_{AB}$$

式中 P 为近邻数. 同理有

$$PN_B = 2N_{BB} + N_{AB}$$

因为

$$N = N_A + N_B$$

于是 N_A、N_B、N_{AB}、N_{AA}、N_{BB} 中只有两个独立，不妨取为 N_A、N_{AA}，则

$$N_B = N - N_A$$

$$N_{BB} = \frac{PN}{2} - PN_A + N_{AA}$$

$$N_{AB} = PN_A - 2N_{AA}$$

故

$$H = -4JN_{AA} - 2(-PJ + \mu_0 H_0)N_A + \left(-\frac{PJ}{2} + \mu_0 H_0\right)N$$

(1) 配分函数

$$Z = \sum_{\text{所有组态}} \mathrm{e}^{-H/kT}$$

自由能

$$F = -kT\ln Z$$

(2) 应用平均场近似：自旋向上的近邻对数在总对数中所占的比例，等于近邻格点上自旋均取向上的概率，即

$$\frac{2N_{AA}}{PN} = \left(\frac{N_A}{N}\right)^2$$

这样

$$H = -2PJ\left(\frac{N_A}{N}\right)^2 N + 2(PJ - \mu_0 H_0)N_A + \left(-\frac{PJ}{2} + \mu_0 H_0\right)N$$

配分函数

$$Z = \sum_{N_A=0}^{N} C_N^{N_A} \mathrm{e}^{-H/kT}$$

引入磁化强度

$$m \equiv \frac{N_A - N_B}{N_A + N_B}$$

则 $N_A/N = (1+m)/2$，$N_B/N = (1-m)/2$，

$$\frac{1}{N}\ln Z \approx -\frac{H}{NkT} - \frac{1}{2}(1+m)\ln\frac{1+m}{2} - \frac{1}{2}(1-m)\ln\frac{1-m}{2}$$

根据$\frac{\partial}{\partial m}\ln Z=0$,可得

$$\frac{\mu_0 H_0}{kT} + \frac{PJ}{kT}m - \frac{1}{2}\ln\frac{1+m}{1-m} = 0$$

或

$$\frac{\mu_0 H_0}{kT} + \frac{PJm}{kT} = \tanh^{-1}m$$

对于 $H_0=0, m=\tanh\left(\frac{T_c}{T}m\right)$,故只有当 $T<T_c\equiv\frac{PJ}{k}$时,上述方程才有 $m\neq 0$ 的解.因而,临界温度 $T_c=\frac{PJ}{k}$.

(3) $H_0=0$ 时,我们有

$$m = \tanh\left(\frac{T_c}{T}m\right)$$

当 $T\to T_c$ 时,应用泰勒展开,得

$$m \propto \text{const}\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{1/2}$$

因此

$$\beta = \frac{1}{2}$$

(4) 由 $E=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z$,得

$$\frac{E}{N} = -\mu_0 H_0 m - \frac{1}{2}PJm^2$$

$$c = \frac{1}{N}\frac{\partial E}{\partial T} = (-\mu_0 H_0 - PJm)\frac{\partial m}{\partial T}$$

在 $H_0=0$ 时,

$$c = -PJm\frac{\partial m}{\partial T}$$

$T\geqslant T_c$ 时,$m=0, c=0$. $T<T_c$ 时,在 T_c 附近,我们有 $m=\text{const}\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{1/2}$. 所以

$$c = \text{const}\,\frac{PJ}{T_c}$$

7.45 考虑一两体相互作用的硬球气体,

$$V(|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|)\begin{cases}=0, & |\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|>a\\ =\infty, & |\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|<a\end{cases}$$

用经典配分函数计算在给定温度和密度下的平均能量(热力学内能).在简单物理讨论的基础上,你能希望用量子配分函数得到同样简单的结果吗?

解 整个体系的配分函数为

$$Z = Z_T \cdot Z_V$$

式中，Z_T 为分子热运动部分的配分函数，而 Z_V 为相互作用部分的配分函数

$$Z_T = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

$$\begin{aligned} Z_V &= \int\cdots\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{r}_N \exp\left[-\beta\sum_{j\neq i}V(|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|)\right] \\ &= [V-(N-1)\alpha][V-(N-2)\alpha]\cdots[V-\alpha]V \\ &= V^N\left[1-\frac{N(N-1)}{2V}\alpha+\cdots\right] \end{aligned}$$

式中，$\alpha=\frac{4\pi}{3}a^3$. 平均能量

$$\overline{E} = kT^2\frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{3N}{2}kT$$

即对此模型，体系的平均能量（热力学内能）等于此体系中分子热运动的能量总和，与相互作用无关. 由于粒子间无贯穿效应，可以认为从量子配分函数出发能得到同样简单的结果.

7.46　一经典气体系统由 N 个粒子组成，体积为 V，温度为 T. 粒子之间两两存在相互作用 $\phi(r_{ij})$，$r_{ij}=|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|$，假设相互作用为刚球势：

$$\phi(r_{ij}) = \begin{cases}\infty, & r_{ij}<a \\ 0, & r_{ij}>a\end{cases}$$

（1）求定容比热容 c_V 对温度 T 和比容 $\frac{V}{N}$ 的依赖关系；

（2）状态方程的位力展开为

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{A_1(T)}{V} + \frac{A_2(T)}{V^2} + \cdots$$

求位力系数 $A_1(T)$.

解　用正则分布，配分函数是

$$Z = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}\int \mathrm{e}^{-\beta E}\mathrm{d}\boldsymbol{q}\mathrm{d}\boldsymbol{p} = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3N/2}\cdot Q$$

$$Q = \int\cdots\int \exp\left(-\beta\sum_{i>j}\phi(r_{ij})\right)\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_{3N}$$

其中 q_i 为坐标，p_i 为动量. 引入函数 $f_{ij}=\exp(-\beta\phi(r_{ij}))-1$，且当 $r_{ij}>a$ 时，有 $f_{ij}=0$ 当 $r_{ij}<a$ 时，$f_{ij}=-1$，所以

$$Q = \int\cdots\int\left(1+\sum_{i<j}f_{ij}+\sum_{i<j}f_{ij}\cdot\sum_{i'<j'}f_{i'j'}+\cdots\right)\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_{3N}$$

近似取头二项，有

$$Q = \int\cdots\int\left(1+\sum_{i<j}f_{ij}\right)\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_{3N}$$

这样

$$Q \approx V^N + \frac{N^2}{2}V^{N-1}\int f_{12}\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\mathrm{d}q_3 = V^N\left(1+\frac{N^2}{2V}\cdot(-\tau)\right)$$

其中 $\tau=\frac{4\pi a^3}{3}$. 因此

$$\ln Q = N\ln V + \ln\left[1 - \frac{\tau}{2V}N^2\right] \approx N\ln V - \frac{\tau}{2V}N^2$$

内能为

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = \frac{3N}{2}kT$$

定容热容量为

$$c_V = \frac{3}{2}Nk$$

压强为

$$p = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Q = \frac{1}{\beta}\left(\frac{N}{V} + \frac{\tau N^2}{2V^2}\right)$$

这样

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \frac{\tau N}{2V}$$

因此

$$A_1(T) = \frac{\tau N}{2} = \frac{2\pi a^3}{3}N$$

7.47　考虑一温度为 T，体积为 V 的经典系统，它由 N 个质量为 m 的质点组成. U 为体系总能量，p 为压强. 质点之间的相互作用势为

$$\phi(r_{ij}) = \frac{A}{r_{ij}^n},\quad A > 0,\quad n > 0,\quad |r_{ij}| = |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|$$

注意 $\phi(\gamma r) = \gamma^{-n}\phi(r)$ 对任意 γ 成立. 由此证明

$$U = apV + bVkT$$

k 为玻尔兹曼常量，a、b 为与 n 有关的常数，求出 a、b.

解　体系的配分函数为

$$Z = \frac{1}{h^{3N}}\int e^{-\beta E}\mathrm{d}\boldsymbol{p}\mathrm{d}\boldsymbol{r} = (2\pi mkT/h^2)^{3N/2}\int_V e^{-\beta\sum\phi(r_{ij})}\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

令 $T \to \lambda T$，注意到 $\phi(r_{ij}) = A/r_{ij}^n$，有

$$\begin{aligned}
Z(\lambda T, V) &= \left(\frac{2\pi mk\lambda T}{h^2}\right)^{3N/2}\int_V e^{-(\beta/\lambda)\sum\phi(r_{ij})}\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\
&= \left(\frac{2\pi mk\lambda T}{h^2}\right)^{3N/2}\int_V \exp\left[-\beta\sum\phi(\lambda^{1/n}r_{ij})\right] \\
&= \left(\frac{2\pi mk\lambda T}{h^2}\right)^{3N/n}\int_{\lambda^{3/n}V}\lambda^{-3N/n}\exp\left[-\beta\sum\phi(r_{ij})\right]\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\
&= \lambda^{3N\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{n}\right)}Z(T, \lambda^{3/n}V)
\end{aligned}$$

该式可以改写为

$$Z(\lambda T, \lambda^{-3/n}V) = \lambda^{3N\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{n}\right)}Z(T, V)$$

自由能

$$F(\lambda T, \lambda^{-3/n}V) = -kT\lambda\ln Z(\lambda T, \lambda^{-3/n}V) = -3N\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{n}\right)kT\lambda\ln\lambda + \lambda F(T, V)$$

将此式两边对 λ 求导，而后令 $\lambda=1$，得

$$T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V-\frac{3}{n}V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=-3N\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{n}\right)kT+F$$

另由

$$U=F-T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V,\quad p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

我们得到

$$U=3\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{n}\right)NkT+\frac{3}{n}pV=apV+bNkT$$

于是

$$a=\frac{3}{n},\quad b=3\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{n}\right)$$

7.48　(1) 已知 $\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\alpha x^2}dx=\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$，证明

$$\int_{-\infty}^{\infty}x^2e^{-\alpha x^2}dx=\frac{\sqrt{\pi}}{2}\alpha^{-3/2}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}x^4e^{-\alpha x^2}dx=\frac{3}{4}\sqrt{\pi}\,\alpha^{-5/2}$$

(2) 已知 $\frac{\beta}{\sqrt{\alpha}}\ll1$，而 a 的大小量级为 $\frac{1}{\sqrt{\alpha}}$. 证明

$$\int_{-a}^{a}f(x)e^{-\alpha[x^2+\beta x^3]}dx\approx\int_{-a}^{a}f(x)(1-\alpha\beta x^3)e^{-\alpha x^2}dx$$

(3) 两原子间的相互作用势为

$$U(x)=U_0\left[\left(\frac{a}{x}\right)^{12}-2\left(\frac{a}{x}\right)^6\right]$$

x 为两原子距离. 画出 $U(x)$ 的图像并求出 $U(x)$ 的极小值点；

(4) 考虑一列原子，它们被限制在 x 轴上运动. 假定相邻原子才有相互作用，利用经典统计力学计算原子间的平均距离 $\bar{x}(T)$. 运算时把 U 在其极小值点展开到若干级从而得到 $\bar{x}(T)$ 依赖于 T 的最低级形式. 假定 $kT\ll U_0$，把相应的积分限取为 $\pm\infty$，并说明这样做的道理. 进一步计算

$$\lambda=\frac{1}{a}\frac{\overline{dx}}{dT}$$

解　(1)

$$\int_{-\infty}^{\infty}x^2e^{-\alpha x^2}dx=-\frac{d}{d\alpha}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\alpha x^2}dx=-\frac{d}{d\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}=\frac{\sqrt{\pi}}{2}\alpha^{-3/2}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}x^4e^{-\alpha x^2}dx=\frac{d^2}{d\alpha^2}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\alpha x^2}dx=\frac{d^2}{d\alpha^2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}=\frac{3}{4}\sqrt{\pi}\,\alpha^{-5/2}$$

(2)

$$\int_{-a}^{a}f(x)e^{-\alpha[x^2+\beta x^3]}dx=\int_{-a}^{a}f(x)e^{-\alpha\beta x^3}\cdot e^{-\alpha x^2}dx$$

因为

$$|\alpha\beta x^3| = \left|(\sqrt{\alpha}x)^3 \frac{\beta}{\sqrt{\alpha}}\right| < |\sqrt{\alpha}a|^3 \frac{\beta}{\sqrt{\alpha}} \sim \frac{\beta}{\sqrt{\alpha}} \ll 1$$

所以

$$e^{-\alpha\beta x^2} = 1 - \alpha\beta x^3 + \cdots \approx 1 - \alpha\beta x^3$$

故

$$\int_{-a}^{a} f(x)e^{-\alpha[x^2+\beta x^3]}dx \approx \int_{-a}^{a} f(x)(1-\alpha\beta x^3)e^{-\alpha x^2}dx$$

(3) 如图 7.6 所示. 由

$$\frac{dU}{dx} = U_0\left[-12\frac{a^{12}}{x^{13}} - 2(-6)\frac{a^6}{x^7}\right] = 0$$

可得 $x=a$ 为 $U(x)$ 的极小值点.

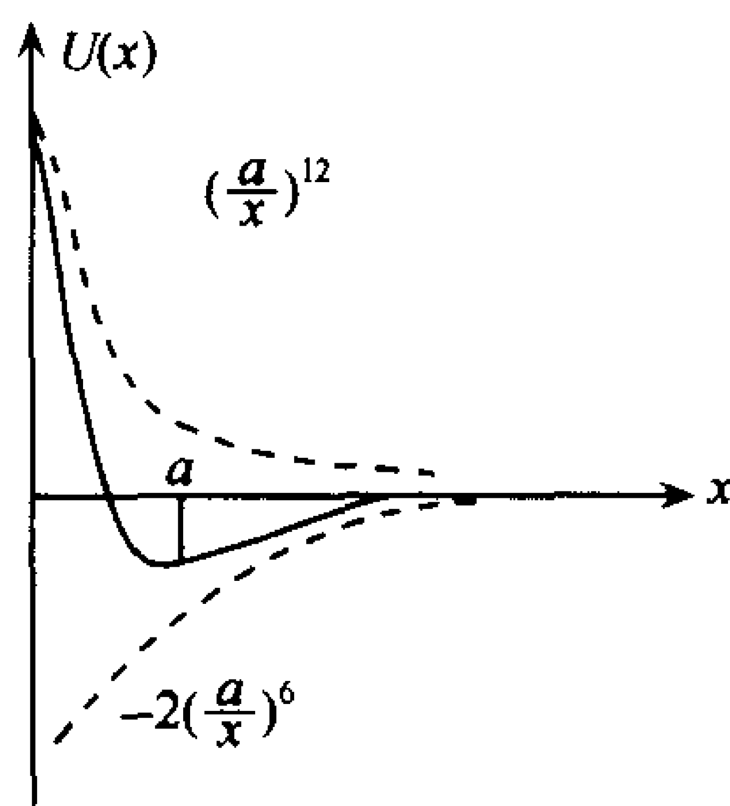


图 7.6

(4) 当 $T=0$ 时,按经典统计力学,每个原子应静止于其平衡位置,此时相邻原子的距离为 a. 为计算有限温度下的 $\bar{x}(T)$,我们选定一个原子,考察它对平衡点的偏离,并假定相邻的原子固定. 取坐标原点为被考察原子的平衡位置,用 x 表示对平衡位置的偏离. 此时被考察原子受到的总势可写为

$$\begin{aligned} U_T(x) &= U(x+a) + U(a-x) \\ &= U_T(a) + U_{T2}x^2 + U_{T3}x^3 + \cdots \end{aligned}$$

式中

$$U_{T2} = 72U_0/a^2, U_{T3} = -504U_0/a^3$$

由经典统计力学有

$$\bar{x}(T) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot xe^{-U_T(x)/kT} \Big/ \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-U_T(x)/kT} \approx \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot xe^{-(U_{T2}x^2+U_{T3}x^3)/kT} \Big/ \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-U_{T2}x^2/kT}$$

对积分有贡献的区域主要是 $(-a,a)$,原因是 $kT \ll U_0$,由 $\exp(-U_{T2}x^2/kT)$,当 $U_0x^2/kT < 1$ 时,$x/a \ll 1$,故 x 偏离平衡位置不远,因而在有效积分区间内,$U_{T3}x^3 < 1$,可进一步近似

$$\bar{x}(T) \approx \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot x\left(1 - \frac{U_{T3}}{kT}x^3\right)e^{-(U_{T2}/kT)x^2} \Big/ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(U_{T2}/kT)x^2}dx$$

所以

$$\bar{x}(T) = \frac{7}{96}\frac{a}{U_0}kT$$

$$\lambda = \frac{7}{96}\frac{k}{U_0}$$

三、与热库及粒子库相接触的近独立粒子的热平衡体系

7.49 体系的粒子有两个非简并能级:$\varepsilon_1=0, \varepsilon_2=\varepsilon$. 如果体系最多有一个粒子,求体系的巨配分函数、平均粒子数、每个能级的平均占有数.

解　体系的粒子有两个非简并能级：$\varepsilon_1=0,\varepsilon_2=\varepsilon$. 体系最多有一个粒子. 令 N_1、N_2 分别为单粒子能级 1 和能级 2 上的占有数，则体系的粒子数 $N=N_1+N_2$，体系的能量. $E=N_2\varepsilon=(N-N_1)\varepsilon$. 体系的巨配分函数为

$$\Xi=\sum_{N=0}^{1}\sum_{N_2=0}^{N}\lambda^N\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)=1+\lambda\left[1+\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right] \tag{1}$$

式中，$\lambda=\exp(\mu/kT)=\exp(-\alpha)$为气体逸度，$\mu$ 为气体的化学势，k 为玻尔兹曼常量. 体系具有粒子数 N 和能量 E 的概率为

$$P(N,E)=\frac{1}{\Xi}\lambda^N\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \tag{2}$$

这样，体系的平均占有数为

$$\overline{N}=\sum_{N=1}^{1}\sum_{N_2=0}^{N}NP(N,E=N_2\varepsilon)=\frac{1}{\Xi}\lambda\left[1+\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right] \tag{3}$$

能级 1 上的占有数的平均值为

$$\overline{N_1}=\sum_{N=1}^{1}\sum_{N_1=0}^{N}N_1P(N,E=(N-N_1)\varepsilon)=P(N=1,E=0)=\frac{\lambda}{\Xi} \tag{4}$$

能级 2 上的占有数的平均值为

$$\overline{N_2}=\sum_{N=1}^{1}\sum_{N_2=0}^{N}N_2P(N,E=N_2\varepsilon=P(N=1,E=\varepsilon)=\frac{1}{\Xi}\lambda\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \tag{5}$$

7.50　体系的粒子有两个非简并能级：$\varepsilon_1=0,\varepsilon_2=\varepsilon$. 如果体系允许最多有两个全同粒子，求体系的巨配分函数、平均粒子数、每个能级的平均占有数.

解　体系的粒子有两个非简并能级：$\varepsilon_1=0,\varepsilon_2=\varepsilon$. 体系允许最多有两个全同粒子或不可分辨粒子. 令 N_1、N_2 分别为单粒子能级 1 和能级 2 上的占有数，则体系的粒子数 $N=N_1+N_2$，体系的能量 $E=N_2\varepsilon=(N-N_1)\varepsilon$.

(1) 如果体系的粒子是费米子，体系的巨配分函数为

$$\begin{aligned}\Xi&=\sum_{N=0}^{2}\lambda^N\sum_{E}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)=1+\lambda\left[1+\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right]+\lambda^2\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\\&=(1+\lambda)\left[1+\lambda\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right]\end{aligned} \tag{1}$$

式中，$\lambda=\exp(\mu/kT)=\exp(-\alpha)$是气体逸度，$\mu$ 为气体的化学势，k 为玻尔兹曼常量. 体系具有粒子数 N 和能量 E 的概率为

$$P(N,E)=\frac{1}{\Xi}\lambda^N\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \tag{2}$$

体系的平均粒子数为

$$\begin{aligned}\overline{N}&=\sum_{N=1}^{2}N\sum_{E}P(N,E)=\frac{1}{\Xi}\lambda\left[1+\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right]+\frac{2}{\Xi}\lambda^2\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\\&=\frac{1}{\Xi}\lambda\left[1+\lambda\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right]+\frac{1}{\Xi}\lambda(1+\lambda)\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)=\frac{1}{\lambda^{-1}+1}+\frac{1}{\lambda^{-1}\exp(\varepsilon/kT)+1}\end{aligned} \tag{3}$$

能级 1 上的占有数的平均值为

$$\overline{N_1}=\sum_{N=1}^{2}\sum_{E}N_1P(N,E=(N-N_1)\varepsilon)=\frac{1}{\Xi}\lambda\left[1+\lambda\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right]=\frac{1}{\lambda^{-1}+1} \tag{4}$$

能级 2 上的占有数的平均值为

$$\overline{N_2} = \sum_{N=1}^{2}\sum_{E} N_2 P(N, E = N_2\varepsilon = \frac{1}{\Xi}\left[\lambda\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) + \lambda^2\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right]$$
$$= \frac{1}{\lambda^{-1}\exp(\varepsilon/kT) + 1} \tag{5}$$

(2) 如果体系的粒子是玻色子，体系的巨配分函数为

$$\Xi = \sum_{N=0}^{2}\lambda^N \sum_{N_2=0}^{N}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$
$$= 1 + \lambda\left[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right] + \lambda^2\left[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{kT}\right)\right] \tag{6}$$

体系的平均占有数为

$$\overline{N} = \sum_{N=1}^{2}\sum_{N_2=0}^{N} NP(N, E)$$
$$= \frac{1}{\Xi}\lambda\left[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right] + \frac{2}{\Xi}\lambda^2\left[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{kT}\right)\right] \tag{7}$$

能级 1 上的占有数的平均值为

$$\overline{N_1} = \sum_{N=1}^{2}\sum_{N_1=1}^{N} N_1 P(N, E = (N - N_1)\varepsilon) = \frac{1}{\Xi}\lambda\left[1 + 2\lambda + \lambda\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right] \tag{8}$$

能级 2 上的占有数的平均值为

$$\overline{N_2} = \sum_{N=1}^{2}\sum_{N_2=1}^{N} N_2 P(N, E = N_2\varepsilon) = \frac{1}{\Xi}\lambda\left[1 + \lambda + 2\lambda\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right]\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \tag{9}$$

7.51　费米气体的粒子有三个非简并能级 $0, \varepsilon, 2\varepsilon$. 如果气体最多能有 2 个粒子，试求气体的巨配分函数及平均粒子数.

解　费米气体的粒子有三个非简并能级 $0, \varepsilon, 2\varepsilon$. 气体最多能有 2 个粒子，令三个单粒子能级上的占有数分别为 N_0、N_1、N_2，则气体的粒子数 N 为

$$N = N_0 + N_1 + N_2 \tag{1}$$

气体的能量 E 为

$$E = (N_1 + 2N_2)\varepsilon \tag{2}$$

这样，费米气体的巨配分函数为

$$\Xi = \sum_{N=0}^{2}\lambda^N \sum_{\{N_1, N_2\}}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$
$$= 1 + \lambda[1 + \exp(-\varepsilon/kT) + \exp(-2\varepsilon/kT)]$$
$$+ \lambda^2\exp(-\varepsilon/kT)[1 + \exp(-\varepsilon/kT) + \exp(-2\varepsilon/kT)] \tag{3}$$

式中，$\lambda = \exp(\mu/kT) = \exp(-\alpha)$ 为气体逸度，μ 为气体的化学势，k 为玻尔兹曼常量. 气体具有粒子数 N 及能量 E 的概率为

$$P(N, E) = \frac{1}{\Xi}\lambda^N\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \tag{4}$$

费米气体的平均粒子数为

$$\overline{N} = \sum_{N=1}^{2}\sum_{E} NP(N,E)$$
$$= \frac{1}{\Xi}\lambda[1 + \exp(-\varepsilon/kT) + \exp(-2\varepsilon/kT)]$$
$$+ \frac{2}{\Xi}\lambda^2[\exp(-\varepsilon/kT) + \exp(-2\varepsilon/kT) + \exp(-3\varepsilon/kT)]$$
$$= \frac{1}{\Xi}\lambda[1 + \exp(-\varepsilon/kT) + \exp(-2\varepsilon/kT)] \cdot [1 + 2\lambda\exp(-\varepsilon/kT)] \tag{5}$$

7.52 如果费米气体的粒子只有一个非简并能级 ε，试证涨落量

$$\overline{(\Delta N)^2} = \overline{N}(1 - \overline{N})$$

式中，$\Delta N = N - \overline{N}$，$\overline{N}$为气体粒子数 N 的平均值.

解 费米气体的粒子只有一个非简并能级 ε，气体的能量为 $E = N\varepsilon$. 气体的巨配分函数为

$$\Xi = \sum_{N=0}^{1}\lambda^N \exp\left(-\frac{N\varepsilon}{kT}\right) = 1 + \lambda\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \tag{1}$$

式中，$\lambda = \exp(\mu/kT)$为气体逸度，μ 为气体的化学势，T 为气体的温度，k 为玻尔兹曼常量. 气体具有粒子数 N 和能量 E 的概率为

$$P(N,E) = \frac{1}{\Xi}\lambda^N \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \tag{2}$$

由式(1)和式(2)，费米气体粒子数 N 的平均值为

$$\overline{N} = \frac{1}{\Xi}\sum_{N=1}^{1} N\lambda^N \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \frac{1}{\Xi}\lambda\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \tag{3}$$

由式(1)－式(3)，费米气体的 N^2 的平均值为

$$\overline{N^2} = \sum_{N=1}^{1} N^2\lambda^N \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \frac{1}{\Xi}\lambda\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) = \overline{N} \tag{4}$$

这样，由式(4)，我们可得

$$\overline{(N - \overline{N})^2} = \overline{N^2} - \overline{N}^2 = \overline{N}(1 - \overline{N}) \tag{5}$$

7.53 如果费米气体的粒子具有一个简并度 $g = 2$ 的能级 ε，试求气体的平均粒子数.

解 费米气体的粒子具有一个简并度 $g = 2$ 的能级 ε. 气体的能量为 $E = N\varepsilon$. 费米气体的巨配分函数为

$$\Xi = \sum_{N=0}^{2}\lambda^N \frac{g!}{N!(g-N)!}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = 1 + 2\lambda\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) + \lambda^2\exp\left(-\frac{2\varepsilon}{kT}\right)$$
$$= \left[1 + \lambda\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right]^2 \tag{1}$$

式中，$\lambda = \exp(\mu/kT) = \exp(-\alpha)$为气体逸度，$\mu$ 为气体的化学势，k 为玻尔兹曼常量. 费米气体的平均粒子数为

$$\overline{N} = \lambda\frac{\partial \ln\Xi}{\partial\lambda} = 2\lambda\left[1 + \lambda\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right]^{-1}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$
$$= \frac{2}{\exp[(\varepsilon - \mu)/kT] + 1} \tag{2}$$

7.54 费米气体的粒子只有一个简并度 $g = 2$ 的能级 ε，并且如果两个状态全被占

住，则气体的能量为无限大. 证明气体的平均粒子数为

$$\overline{N} = \frac{2}{\exp[(\varepsilon - \mu)/kT] + 2}$$

证 费米气体的粒子只有一个简并度 $g=2$ 的能级 ε，并且如果两个状态全被占住，则气体的能量为无限大. 这样，与气体粒子数 $N=0,1,2$ 相应，气体的能量 $E=0,\varepsilon,\infty$. 费米气体的巨配分函数为

$$\Xi = \sum_{N=0}^{2} \lambda^N \frac{g!}{N!(g-N)!} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = 1 + 2\lambda \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \tag{1}$$

式中，$\lambda=\exp(\mu/kT)=\exp(-\alpha)$为气体逸度，$\mu$ 为气体的化学势，k 为玻尔兹曼常量. 因为气体不能具有无限大的能量，在本题中，“如果两个状态全被占住，则气体的能量为无限大”，等价于说“两个状态不能同时被占有”. 费米气体的平均粒子数为

$$\overline{N} = \lambda \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} = \frac{2}{\exp[(\varepsilon - \mu)/kT] + 2} \tag{2}$$

7.55 如果玻色气体的粒子只具有一个非简并能级 ε，试证明涨落量$\overline{(\Delta N)^2}=\overline{N}(1+\overline{N})$，其中 $\Delta N=N-\overline{N}$，N 和$\overline{N}$分别为气体的粒子数与平均粒子数.

证 已知玻色气体的粒子只具有一个非简并能级 ε. 气体的能量 $E=N\varepsilon$，N 是气体的粒子数. 玻色气体的巨配分函数为

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \exp(-N\alpha - \beta E) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp[-N(\alpha + \beta\varepsilon)] \\ &= \frac{1}{1 - \exp[-(\alpha + \beta\varepsilon)]}\end{aligned} \tag{1}$$

式中，$\alpha=-\beta\mu$，$\beta=1/kT$，μ 和 T 分别为气体的化学势与温度，k 是玻尔兹曼常量. 气体具有粒子数 N 及能量 E 的概率为

$$P(N,E) = \frac{1}{\Xi} \exp(-N\alpha - \beta E) \tag{2}$$

由式(1)和(2)，玻色气体的平均粒子数为

$$\overline{N} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=1}^{\infty} N \exp(-N\alpha - \beta E) = -\frac{1}{\Xi} \cdot \frac{\partial \Xi}{\partial \alpha} = \frac{1}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon) - 1} \tag{3}$$

由式(1)～(3)，玻色气体的 N^2 的平均值为

$$\overline{N^2} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=1}^{\infty} N^2 \exp(-N\alpha - \beta E) = \frac{1}{\Xi} \cdot \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \alpha^2} = \frac{\exp(\alpha + \beta\varepsilon) + 1}{[\exp(\alpha + \beta\varepsilon) - 1]^2} = \overline{N} + 2\,\overline{N}^2 \tag{4}$$

由式(4)可得

$$\overline{(N - \overline{N})^2} = \overline{N^2} - \overline{N}^2 = \overline{N}(1 + \overline{N}) \tag{5}$$

7.56 如果气体的粒子只具有一个非简并能级，遵守仲统计(para statistics)，这里最多有两个粒子为同一个量子数集给定. 试求粒子数及能量的平均值.

解 气体粒子只有一个非简并能级，能量为 ε. 气体的能量 $E=N\varepsilon$，N 是气体的粒子数. 在允许一个单粒子态最多具有两个粒子的仲统计中，巨配分函数为

$$\Xi_{\mathrm{p}} = 1 + \lambda \exp(-\beta\varepsilon) + \lambda^2 \exp(-2\beta\varepsilon) \tag{1}$$

式中，$\lambda=\exp(\beta\mu)$是气体逸度，$\beta=1/kT$，μ 和 T 分别为气体的化学势与温度，k 是玻尔兹

曼常量. 平均粒子数为

$$\overline{N}=\frac{\lambda}{\Xi_{\mathrm{p}}}\cdot\frac{\partial}{\partial\lambda}\Xi_{\mathrm{p}}=\frac{\lambda}{\Xi_{\mathrm{p}}}[1+2\lambda\exp(-\beta\varepsilon)]\exp(-\beta\varepsilon) \tag{2}$$

平均能量为

$$\overline{E}=\overline{N}\varepsilon=\frac{\lambda[1+2\lambda\exp(-\beta\varepsilon)]}{\Xi_{p}}\varepsilon\exp(-\beta\varepsilon) \tag{3}$$

这样,如果气体粒子只有一个能量为 ε 的非简并能级,则在费米统计、玻色统计、仲统计中,一个粒子的平均能量分别为

$$u_{\mathrm{F}}=\left[\frac{1}{\exp(\alpha+\varepsilon/kT)+1}\right]\cdot\varepsilon \tag{4}$$

$$u_{\mathrm{B}}=\left[\frac{1}{\exp(\alpha+\varepsilon/kT)-1}\right]\cdot\varepsilon \tag{5}$$

$$u_{\mathrm{p}}=\left[\frac{1+2\exp(-\alpha-\varepsilon/kT)}{\exp(\alpha+\varepsilon/kT)+1+\exp(-\alpha-\varepsilon/kT)}\right]\cdot\varepsilon \tag{6}$$

在每一种情形中,在等式右边方括号内的因子为统计因子. 应当强调,尚没有发现仲统计的实例. 到目前为止,自然界似乎只实现两种极端情况.

7.57 证明:玻尔兹曼气体的巨配分函数 Ξ 可以写成

$$\Xi=\exp\left[\sum\nolimits_{i}\exp(-\alpha+\beta\varepsilon_{i})\right]$$

式中,ε_i 为单粒子状态 i 的能量,$\alpha=-\beta\mu$,$\beta=1/kT$,T 和 μ 分别为气体的温度与化学势.

证 已知 E、N 分别为气体的能量及粒子数,ε_i、N_i 分别为单粒子状态 i 的能量和占有数,则

$$\sum\nolimits_{i}N_{i}=N \tag{1}$$

$$\sum\nolimits_{i}N_{i}\varepsilon_{i}=E \tag{2}$$

计及粒子的全同性或粒子不可分辨,玻尔兹曼气体的巨配分函数为

$$\begin{aligned}\Xi&=\sum\nolimits_{N=0}^{\infty}\sum_{E}\exp(-\alpha N-\beta E)=\sum\nolimits_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}\left[\sum\nolimits_{i}\exp(-\alpha-\beta\varepsilon_{i})\right]^{N}\\&=\exp\left[\sum\nolimits_{i}\exp(-\alpha-\beta\varepsilon_{i})\right]\end{aligned} \tag{3}$$

式中,$\alpha=-\beta\mu$,$\beta=1/kT$,T,μ 分别为气体的温度与化学势,k 为玻尔兹曼常量. 由式(3)可得,玻尔兹曼气体的巨配分函数的对数为

$$\ln\Xi=\sum\nolimits_{i}\exp(-\alpha-\beta\varepsilon_{i})=N \tag{4}$$

7.58 证明费米气体的巨配分函数 Ξ 可以写成

$$\Xi=\prod\nolimits_{i}[1+\exp(-\alpha-\beta\varepsilon_{i})]$$

式中,ε_i 为单粒子状态 i 的能量,$\alpha=-\beta\mu$,$\beta=1/kT$,T 和 μ 分别为气体的温度与化学势.

证 已知 E、N 分别为气体的能量与粒子数,ε_i、N_i 分别为单粒子状态 i 的能量与占有数,则

$$\sum\nolimits_{i}N_{i}=N \tag{1}$$

$$\sum_i N_i \varepsilon_i = E \tag{2}$$

费米气体的巨配分函数为

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{量子态\}} \exp(-N\alpha - \beta E) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{N_i\}} \prod_i [\exp(-\alpha - \beta\varepsilon_i)]^{N_i} \\ &= \prod_i \sum_{N_i=0}^{1} [\exp(-\alpha - \beta\varepsilon_i)]^{N_i} = \prod_i [1 + \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_i)] \end{aligned} \tag{3}$$

式中，$\alpha = -\beta\mu$，$\beta = 1/kT$，T，μ 分别为气体的温度与化学势，k 为玻尔兹曼常量. 由式(3)可得，费米气体的巨配分函数的对数为

$$\ln\Xi = \sum_i \ln[1 + \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_i)] \tag{4}$$

7.59 证明玻色气体的巨配分函数 Ξ 可以写成

$$\Xi = \prod_i [1 - \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_i)]^{-1}$$

式中，ε_i 为单粒子状态 i 的能量，$\alpha = -\beta\mu$，$\beta = 1/kT$，T 和 μ 分别为气体的温度与化学势.

证 已知 E、N 分别为气体的能量，粒子数，ε_i、N_i 分别为单粒子状态 i 的能量与占有数，则

$$\sum_i N_i = N \tag{1}$$

$$\sum_i N_i \varepsilon_i = E \tag{2}$$

玻色气体的巨配分函数为

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{量子态\}} \exp(-\alpha N - \beta E) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{N_i\}} \prod_i [\exp(-\alpha - \beta\varepsilon_i)]^{N_i} \\ &= \prod_i \sum_{N_i=0}^{\infty} [\exp(-\alpha - \beta\varepsilon_i)]^{N_i} = \prod_i [1 - \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_i)]^{-1} \end{aligned} \tag{3}$$

式中，$\alpha = -\beta\mu$，$\beta = 1/kT$，T，μ 分别为气体的温度与化学势，k 为玻尔兹曼常量. 由式(3)，玻色气体的巨配分函数的对数为

$$\ln\Xi = -\sum_i \ln[1 - \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_i)] \tag{4}$$

7.60 证明：气体的压强 p、体积 V、温度 T 与气体的巨配分函数的对数 $\ln\Xi$ 间有关系 $pV = kT\ln\Xi$. 这个关系是统计力学与热力学间的重要桥梁或纽带.

证 证法一：体系的平均粒子数$\overline{N}$、内能 U、熵 S 与巨配分函数的对数 $\ln\Xi$ 的关系分别为

$$\overline{N} = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi \tag{1}$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi \tag{2}$$

$$S = k\left(\ln\Xi - \alpha\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi\right) \tag{3}$$

式中 $\alpha = -\beta\mu$，$\beta = 1/kT$，μ 是气体的化学势. 因为吉布斯函数 $G = \overline{N}\mu = -\overline{N}\alpha/\beta$，利用式(1)～(3)，由 $pV = G - U + TS$，我们可得

$$pV = kT\ln\Xi \tag{4}$$

证法二：对由近独立粒子构成的理想气体，我们可以另行证明如下：

设 E 和 N 分别为气体的能量和粒子数. 对一个给定的分布 $\{\varepsilon_i, g_i, N_i\}$，气体的粒子数

$$N = \sum_i N_i \tag{5}$$

气体的能量

$$E = \sum_i N_i \varepsilon_i \tag{6}$$

（1）玻尔兹曼气体：气体的微观状态数

$$W = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \tag{7}$$

在式(7)中，我们引用了微观粒子的全同性原理，即全同粒子是不可分辨的. 假定 $N_i \gg !$，可用 Stirling 近似，则由式(5)～(7)，我们可得玻尔兹曼气体的最概然分布为

$$N_i = g_i \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_i) \tag{8}$$

式中，$\alpha = -\beta\mu$，$\beta = 1/kT$，T，μ 分别为气体的温度与化学势，k 为玻尔兹曼常量. 由式(8)可得

$$\ln \frac{g_i}{N_i} = \alpha + \beta\varepsilon_i \tag{9}$$

在热力学平衡态，体系的力学量的平均值等于其最概然值. 因而，由式(5)和式(8)可得

$$\ln\Xi = \sum_i N_i = N \tag{10}$$

利用式(7)、(9)及(10)，我们可得玻尔兹曼气体的熵为

$$S = k\ln W = k\sum_i [N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i] = \alpha k N + \beta k E + k\ln\Xi \tag{11}$$

气体的吉布斯函数 $G = N\mu$，$pV = G - E + TS$，因而，利用式(11)，我们可得关系式 $pV = kT\ln\Xi$. 或者，对玻尔兹曼气体，我们有

$$\ln\Xi = \sum_i g_i \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_i) = \lambda z \tag{12}$$

式中，$\lambda = \exp(\mu/kT) = \exp(-\alpha)$ 为气体逸度. z 是单粒子配分函数：

$$z = \sum_i g_i \exp(-\beta\varepsilon_i) = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \tag{13}$$

利用式(12)和式(13)，我们可得玻尔兹曼气体的巨配分函数的对数为

$$\ln\Xi = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \exp(-\alpha) \tag{14}$$

利用式(14)，我们可得玻尔兹曼的气体压强为

$$p = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial}{\partial V}\ln\Xi\right)_{\alpha,\beta} = \frac{1}{\beta V}\ln\Xi \tag{15}$$

由式(14)，玻尔兹曼气体的平均粒子数为

$$\overline{N} = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi = \ln\Xi \tag{16}$$

取 $N = \overline{N}$. 由式(4)和式(16)，我们可得经典气体的状态方程

$$pV = NkT \tag{17}$$

（2）费米气体：费米气体的微观状态数为

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \tag{18}$$

假定 $g_i \gg N_i \gg 1$，可用 Stirling 近似，则由式(12)、式(13)、式(18)，我们可得费米气体的最概然分布为

$$N_i = \frac{g_i}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_i) + 1} \tag{19}$$

由式(19)可得

$$\ln(g_i/N_i - 1) = \alpha + \beta\varepsilon_i \tag{20}$$

$$1 - N_i/g_i = [1 + \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_i)]^{-1} \tag{21}$$

利用式(19)、式(20)及式(21)，我们可得费米气体的熵为

$$\begin{aligned} S = k\ln W &= k\sum\nolimits_i [g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i)\ln(g_i - N_i)] \\ &= k\sum\nolimits_i N_i \ln(g_i/N_i - 1) - k\sum\nolimits_i g_i \ln(1 - N_i/g_i) \\ &= \alpha kN + \beta kE + k\sum\nolimits_i g_i \ln[1 + \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_i)] \end{aligned} \tag{22}$$

费米气体巨配分函数的对数为

$$\ln\Xi = \sum\nolimits_i g_i \ln[1 + \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_i)] \tag{23}$$

式中，对能级 i 求和. 利用式(22)及式(23)，我们可得关系式 $pV = kT\ln\Xi$.

(3) 玻色气体：玻色气体的微观状态数为

$$W = \prod\nolimits_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! \cdot (g_i - 1)!} \tag{24}$$

假定 $g_i \gg 1, N_i \gg 1$，可用 Stirling 近似，则由式(12)、(13)、(24)，我们可得玻色气体的最概然分布为

$$N_i = \frac{g_i}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_i) - 1} \tag{25}$$

由式(25)可得

$$\ln(g_i/N_i + 1) = \alpha + \beta\varepsilon_i \tag{26}$$

$$1 + N_i/g_i = [1 - \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_i)]^{-1} \tag{27}$$

利用式(24)、(26)及(27)，我们可得玻色气体的熵为

$$\begin{aligned} S = k\ln W &= k\sum\nolimits_i [(N_i + g_i)\ln(N_i + g_i) - N_i \ln N_i - g_i \ln g_i] \\ &= k\sum\nolimits_i N_i \ln(g_i/N_i + 1) + k\sum\nolimits_i g_i \ln(1 + N_i/g_i) \\ &= \alpha kN + \beta kE - k\sum\nolimits_i g_i \ln[1 - \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_i)] \end{aligned} \tag{28}$$

玻色气体巨配分函数的对数为

$$\ln\Xi = -\sum\nolimits_i g_i \ln[1 - \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_i)] \tag{29}$$

式中，对能级 i 求和. 利用式(28)及(29)，我们可得关系式 $pV = kT\ln\Xi$.

由解法一可知，关系式 $pV = kT\ln\Xi$ 与巨配分函数 Ξ 的具体表达式无关，因此它既适用于由近独立粒子构成的理想气体，包括玻尔兹曼气体，费米气体和玻色气体，也同样适用于粒子间有相互作用的气体. 巨配分函数比配分函数容易处理，这使它有了重要的应用价值. 在量子统计效应或粒子间的相互作用有重要影响时，利用巨配分函数特别有效. 利

用巨配分函数讨论弱简并、强简并以及极端相对论强简并理想费米气体的量子统计效应，讨论弱简并理想玻色气体及光子气体与声子气体的量子统计效应等就是重要的实例. 关系式 $pV=kT\ln\Xi$ 是统计力学与热力学间的重要桥梁或纽带.

7.61 试由巨正则分布证明：体系的熵 $S=-k\sum_N\sum_s\rho_{Ns}\ln\rho_{Ns}$，式中 ρ_{Ns}是体系具有粒子数 N，处在状态 s 的概率.

证 设 E_s 是体系具有粒子数 N，处在状态 s 时的能量，Ξ 是体系的巨配分函数. 按巨正则分布，体系具有粒子数 N，处在状态 s 的概率为

$$\rho_{Ns}=\frac{1}{\Xi}\exp(-\alpha N-\beta E_s) \tag{1}$$

式中，$\alpha=-\beta\mu,\beta=1/kT$. 由式(1)可得

$$\ln\rho_{Ns}=-(\ln\Xi+\alpha N+\beta E_s) \tag{2}$$

因而，我们有

$$\begin{aligned}\sum_N\sum_s\rho_{Ns}\ln\rho_{Ns}&=-\sum_N\sum_s\rho_{Ns}(\ln\Xi+\alpha N+\beta E_s)\\&=-(\ln\Xi+\alpha\overline{N}+\beta\overline{E})\end{aligned} \tag{3}$$

式中，体系的平均粒子数

$$\overline{N}=\sum_N\sum_s N\rho_{Ns}=-\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi \tag{4}$$

体系的平均能量

$$\overline{E}=\sum_N\sum_s E_s\rho_{Ns}=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi \tag{5}$$

按巨正则分布，体系的熵的表达式为

$$S=k\left(\ln\Xi-\alpha\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi\right)=k(\ln\Xi+\alpha\overline{N}+\beta\overline{E}) \tag{6}$$

这样，由式(3)～(6)，体系的熵可表示为

$$S=-k\sum_N\sum_s\rho_{Ns}\ln\rho_{Ns} \tag{7}$$

式(1)～(7)与巨配分函数 Ξ 的具体表达式无关，因此它既适用于由近独立粒子构成的理想气体，包括玻尔兹曼气体，费米气体和玻色气体，也同样适用于粒子间有相互作用的气体.

7.62 一蒸汽(稀薄气体)与一亚单层(即比单原子层少)吸收膜处于热平衡. 吸收膜上有 N 个可以吸附原子的位置. 束缚在吸收膜上的原子具有势能 $-\varepsilon_0$. 试求覆盖率(膜上原子浓度)$\sigma=\overline{N_s}/N$，$\overline{N_s}$为被吸附原子的平均数. 求蒸汽压 p_g 与覆盖率的函数关系.

解 已知蒸汽的粒子数为 N_g，蒸汽粒子 i 的动量为 p_i，蒸汽的能量为

$$E=\sum_{i=1}^{N_g}\frac{p_i^2}{2m} \tag{1}$$

计及粒子的全同性或粒子不可分辨，由式(1)，蒸汽的配分函数为

$$Z=\frac{1}{N_g!}\int\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\mathrm{d}\Omega=\frac{1}{N_g!}\left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right]^{N_g} \tag{2}$$

蒸汽的自由能 $F=-kT\ln Z$. 这样，由式(2)，蒸汽的化学势为

$$\mu_g = \frac{\partial}{\partial N_g}F = -kT\frac{\partial}{\partial N_g}\ln Z = kT\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{-3/2}\cdot\frac{N_g}{V}\right] \tag{3}$$

蒸汽的状态方程为

$$p_g V = N_g kT \tag{4}$$

利用式(4)，我们可把式(3)改写为

$$\mu_g = kT\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{-3/2}\frac{p_g}{kT}\right] \tag{5}$$

吸收膜的巨配分函数为

$$\Xi = \sum_{n=0}^{N}\lambda^n Z_s \tag{6}$$

式中，$\lambda=\exp(\mu_s/kT)$为吸收膜的逸度，μ_s 为吸收膜的化学势，Z_s 是吸附有 n 个粒子的吸收膜的配分函数：

$$Z_s = \frac{N!}{n!\cdot(N-n)!}\exp\left(\frac{n\varepsilon_0}{kT}\right) \tag{7}$$

把式(7)代入式(6)可得

$$\Xi = \left[1+\exp\left(\frac{\mu_s+\varepsilon_0}{kT}\right)\right]^N \tag{8}$$

由式(8)，我们可得吸收膜上的平均原子数为

$$\overline{N_s} = kT\frac{\partial}{\partial\mu_s}\ln\Xi = \frac{N}{\exp\left(-\frac{\mu_s+\varepsilon_0}{kT}\right)+1} \tag{9}$$

由式(9)，覆盖率(膜上原子浓度)$\sigma=\overline{N_s}/N$ 为

$$\sigma = \frac{1}{\exp\left(-\frac{\mu_s+\varepsilon_0}{kT}\right)+1} \tag{10}$$

由式(10)，吸收膜的化学势为

$$\mu_s = -kT\ln\left[\left(\frac{1}{\sigma}-1\right)\exp\left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)\right] \tag{11}$$

利用热力学平衡条件 $\mu_s=\mu_g$，由式(5)和(11)可得蒸汽压 p_g 与覆盖率的函数关系为

$$p_g = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{kT}{1/\sigma-1}\exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right) \tag{12}$$

7.63　吸附在金属表面上的气体分子，具有能量 $\varepsilon=mv^2/2-\varepsilon_0$，$\varepsilon_0$ 是束缚能. 吸附分子可在金属表面自由运动，是二维理想气体. 若气体和金属已达到了热平衡，求吸附分子的化学势. 求单位金属表面吸附的分子数 n.

解　解法一：在金属表面上，气体分子的能量为 $\varepsilon=mv^2/2-\varepsilon_0$，因而二维气体的单粒子配分函数为

$$z = \int\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)d\Omega = A\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)\exp\left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right) \tag{1}$$

式中，A 是金属的表面积，T 是气体温度. 设 n 为单位金属表面吸附的分子数. 金属表面的粒子数 $N_s=nA$ 为

$$N_s = nA = z\exp(-\alpha) = z\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \tag{2}$$

由式(1)和式(2)，吸附分子的化学势为

$$\mu_s = kT\ln\left(\frac{nA}{z}\right) = kT\ln\left[n\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)\exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)\right] \tag{3}$$

气体的化学势为

$$\mu_g = kT\ln\left[\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\frac{p}{kT}\right] \tag{4}$$

式中 p 是气体的压强. 在平衡时，$\mu_s=\mu_g$. 由式(3)与(4)，单位金属表面吸附的分子数为

$$n = \frac{ph}{kT\sqrt{2\pi mkT}}\exp\left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right) \tag{5}$$

解法二：对玻尔兹曼气体，计及粒子的全同性，吸附气体的巨配分函数为

$$\Xi = \sum\nolimits_N \exp(-N\alpha)\frac{1}{N!}z^N = \exp[z\exp(-\alpha)] \tag{6}$$

式中，$\alpha=-\beta\mu_s$，μ_s 是吸附分子的化学势，z 是吸附分子的单粒子配分函数，见式(1). 金属单位表面吸附的分子数 $n=N_s/A$ 的平均值为

$$\bar{n} = -\frac{1}{A}\cdot\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi = \frac{1}{A}z\exp(-\alpha) \tag{7}$$

在平衡时，$\mu_s=\mu_g$. 由式(1)、(4)、(7)，我们再次得到式(5).

7.64 n 型半导体的施主能级 E_D 位于导带底 E_C 之下. N_D、n_D 及 n 分别为单位体积中的施主数，施主中的电子数及导带中的电子数. 假定一个施主能级不能同时被两个电子占据，导电电子体系是非简并体系，有效导电能级密度 $N_e=2(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$，$m$ 是导电电子的有效质量，T 是半导体的温度. 试证明

$$\frac{n(N_D-n_D)}{n_D} = \frac{N_e}{2}\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

式中，$E_i=E_C-E_D$ 是施主的电离能.

解 在半导体的导带中，电子气体的逸度 $\lambda_C=\exp(\beta\mu_C)\ll 1$，式中 $\beta=1/kT$，T 是半导体的温度，μ_C 是导带电子气体的化学势. 因此，可用麦克斯韦-玻尔兹曼分布描述这种电子气体：能量为 ε 的一个单粒子量子态上的占有数为

$$f = \lambda_C^{-1}\exp(-\beta\varepsilon) \tag{1}$$

在单位体积内，导带电子的能态密度为

$$D(\varepsilon) = 4\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\sqrt{\varepsilon - E_C} \tag{2}$$

这样，导带中的电子数密度为

$$n = \int_{E_C}^{\infty} fD(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = N_e\lambda_C^{-1}\exp(-\beta E_C) \tag{3}$$

式中，$N_e=2(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$是导带电子的有效能级密度，$m$ 是导电电子的有效质量，E_C 是导带底的能量. 施主具有一个单粒子能级，能量为 E_D. 因为一个施主能级最多只能被一个电子占住，而电子自旋可以有两个取向，故施主电子体系的巨配分函数为

$$\Xi = 2\sum\nolimits_{j=0}^{N_D}\lambda_D^j Z_j \tag{4}$$

式中，$\lambda_D=\exp(\mu_D/kT)$是施主电子气体的逸度，μ_D 为施主电子气体的化学势，

$$Z_j = \frac{N_D!}{j!(N_D - j)!}\exp(-j\beta E_D) \tag{5}$$

把式(5)代入式(4)可得施主电子体系的巨配分函数为

$$\Xi = [1 + 2\lambda_D \exp(-\beta E_D)]^{N_D} \tag{6}$$

由式(6),我们可得施主中的平均电子数为

$$n_D = \lambda_D \frac{\partial}{\partial \lambda_D}\ln\Xi = \frac{N_D}{(2\lambda_D)^{-1}\exp(\beta E_D) + 1} \tag{7}$$

式中,$\alpha = -\beta\mu_D$. 利用平衡条件 $\mu_D = \mu_C$,或者 $\lambda_D = \lambda_C = \lambda$,由式(3)和式(7),消除 λ,我们可得

$$\frac{n(N_D - n_D)}{n_D} = \frac{N_e}{2}\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \tag{8}$$

式中,$N_e = 2(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$,$E_i = E_C - E_D$ 是施主的电离能.

第八章　麦克斯韦-玻尔兹曼统计

一、近独立的单原子分子体系

8.1　已知经典理想气体的分子按速度的分布函数为

$$f(v_x,v_y,v_z) = \exp\{a - b[(v_x - v_{0x})^2 + (v_y - v_{0y})^2 + (v_z - v_{0z})^2]\} \tag{0}$$

式中，v_x、v_y、v_z 是分子速度的三个分量；a、b、v_{0x}、v_{0y}、v_{0z}是待定参数．试用如下条件确定待定参数：

$$n = \iiint f(v_x,v_y,v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \tag{1}$$

$$\bar{v}_x = \frac{1}{n}\iiint v_x f(v_x,v_y,v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \tag{2}$$

$$\bar{v}_y = \frac{1}{n}\iiint v_y f(v_x,v_y,v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \tag{3}$$

$$\bar{v}_z = \frac{1}{n}\iiint v_z f(v_x,v_y,v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \tag{4}$$

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon} &= \frac{1}{n}\iiint \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)f(v_x,v_y,v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \\ &= \frac{3}{2}kT + \frac{1}{2}m(\bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2)\end{aligned} \tag{5}$$

式中，$n=N/V$，N、V、n 分别为气体的粒子数、体积、粒子数密度，$\bar{v}_x$、$\bar{v}_y$、$\bar{v}_z$ 为分子平均速度的三个分量，$\bar{\varepsilon}$ 是分子的平均动能，m 是分子的质量，k 是玻尔兹曼常量．

解　$f(v_x,v_y,v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$ 是单位体积内速度的三个分量分别在 v_x 与 $v_x+\mathrm{d}v_x$、v_y 与 $v_y+\mathrm{d}v_y$ 及 v_z 与 $v_z+\mathrm{d}v_z$ 内的分子数．把分布函数 f 的表达式(0)代入式(1)，可得

$$n = \left[2\int_0^\infty \exp(-b\xi^2)\mathrm{d}\xi\right]^3 \exp(a) = \left(\frac{\pi}{b}\right)^{3/2}\exp(a) \tag{6}$$

把式(0)代入式(2)可得

$$\begin{aligned}\bar{v}_x &= \frac{1}{n}\int_{-\infty}^{\infty}(\zeta + v_{0x})\exp(-b\zeta^2)\mathrm{d}\zeta\left[2\int_0^\infty \exp(-b\xi^2)\mathrm{d}\xi\right]^2\exp(a) \\ &= \frac{1}{n}v_{0x}\left(\frac{\pi}{b}\right)^{3/2}\exp(a)\end{aligned} \tag{7}$$

由式(6)和(7)，我们得到

$$v_{0x} = \bar{v}_x \tag{8}$$

把式(0)分别代入式(3)与(4)，我们还可得到

$$v_{0y} = \bar{v}_y \tag{9}$$

$$v_{0z} = \bar{v}_z \tag{10}$$

把式(0)代入式(5)可得

$$\varepsilon=\frac{m}{2n}\iiint[(\xi+v_{0x})^2+(\eta+v_{0y})^2+(\zeta+v_{0z})^2]\exp[-b(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)]\mathrm{d}\xi\mathrm{d}\eta\mathrm{d}\zeta\exp(a)$$

$$=\frac{m}{2n}\left[\frac{3}{2b}\left(\frac{\pi}{b}\right)^{3/2}+\left(\frac{\pi}{b}\right)^{3/2}(v_{0x}^2+v_{0y}^2+v_{0z}^2)\right]\exp(a) \tag{11}$$

由式(5)～(11)，我们得到

$$b=\frac{m}{2kT} \tag{12}$$

$$a=\ln\left[n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\right] \tag{13}$$

这样，理想气体的分子按速度的分布函数为

$$f(v_x,v_y,v_z)=n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left\{-\frac{m[(v_x-\bar{v}_x)^2+(v_y-\bar{v}_y)^2+(v_z-\bar{v}_z)^2]}{2kT}\right\} \tag{14}$$

8.2　设经典理想气体中速率小于最概然速率 v_p 的分子数为 N_p，气体分子总数为 N. 试证明：比值 $r\equiv N_p/N$ 和气体的温度 T 无关．求这个比值．

解　按照麦克斯韦速率分布，速率在 v 与 $v+\mathrm{d}v$ 间的分子数为

$$\mathrm{d}N(v)=4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}v^2\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\mathrm{d}v \tag{1}$$

式中，N 是气体分子的总数．分子的最概然速率为

$$v_p=\sqrt{\frac{2kT}{m}} \tag{2}$$

由式(1)和式(2)，气体的速率小于最概然速率的分子数 N_p 与分子总数 N 之比为

$$\begin{aligned}r&=\int_0^{v_p}4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}v^2\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\mathrm{d}v=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^1x^2\exp(-x^2)\mathrm{d}x\\&=-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-1}+\mathrm{erf}(1)=0.4276\end{aligned} \tag{3}$$

式中，$x=v/v_p$，$\mathrm{e}=2.718$，$\mathrm{erf}(1)=0.8427$. $\mathrm{erf}(1)$是误差函数 $\mathrm{erf}(x)$在 $x=1$ 处的值．误差函数为

$$\mathrm{erf}(x)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x\exp(-y^2)\mathrm{d}y \tag{4}$$

式(3)表明，经典理想气体中速率小于最概然速率 v_p 的分子数 N_p 与分子总数 N 的比值 r 和气体温度 T 无关．比值 $r=0.4276$，即不管温度高低如何，总是大约有43%的分子的速率小于最概然速率．

8.3　已知经典理想气体的分子的动能为 ε. 试证明

(1) $\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}=\overline{\varepsilon^2}-\bar{\varepsilon}^2$；

(2) $\bar{\varepsilon}=\frac{3}{2}kT$；

(3) $\overline{\varepsilon^2}=\frac{15}{4}k^2T^2$；

(4) $\sqrt{\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}}=\sqrt{\frac{2}{3}}\bar{\varepsilon}=\sqrt{\frac{3}{2}}kT$；

(5) $\varepsilon_m=\frac{1}{2}kT$.

式中,ε_m 是分子能量的最概然值,即当 $\varepsilon=\varepsilon_m$ 时,气体分子按分子动能 ε 的分布函数 $g(\varepsilon)$ 取极大值.

证　按照麦克斯韦速率分布,分子速率处在 v 与 $v+\mathrm{d}v$ 内的概率为

$$f(v)\mathrm{d}v = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}v^2\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\mathrm{d}v \tag{1}$$

分子动能 $\varepsilon=mv^2/2$. 设气体分子的动能处在 ε 与 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 内的概率为 $g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$,由 $g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=f(v)\mathrm{d}v$,我们可得

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \tag{2}$$

(1) 按平均值的定义,我们可以直接写出

$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}=\overline{\varepsilon^2}-2\bar{\varepsilon}\cdot\bar{\varepsilon}+\bar{\varepsilon}^2=\overline{\varepsilon^2}-\bar{\varepsilon}^2 \tag{3}$$

(2) 利用式(2),分子的平均动能为

$$\bar{\varepsilon}=\int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty \varepsilon^{3/2}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{3}{2}kT \tag{4}$$

(3) 利用式(2),分子动能的平方的平均值为

$$\overline{\varepsilon^2}=\int_0^\infty \varepsilon^2 g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty \varepsilon^{5/2}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{15}{4}(kT)^2 \tag{5}$$

(4) 利用式(3)～(5),分子动能的方均根值或涨落量为

$$\sqrt{\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}}=\sqrt{\overline{\varepsilon^2}-\bar{\varepsilon}^2}=\sqrt{\frac{3}{2}}kT=\sqrt{\frac{2}{3}}\bar{\varepsilon} \tag{6}$$

(5) 把式(2)代入如下方程:

$$\frac{\mathrm{d}g(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon}=0 \tag{7}$$

我们可得分子能量的最概然值为

$$\varepsilon_m=\frac{1}{2}kT \tag{8}$$

8.4　从处于热力学平衡态的经典理想气体中任取两个分子.

(1) 试求两个分子的总能量 $\varepsilon=\varepsilon_1+\varepsilon_2$ 处在 ε 与 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 之间的概率 $\psi(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$;

(2) 证明两个分子的总能量的平均值 $\bar{\varepsilon}=3kT$.

证　(1)按照麦克斯韦速率分布,我们可得一个气体分子的能量处在 ε 与 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 内的概率为

$$g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\mathrm{d}\varepsilon \tag{1}$$

两个分子的总能量 $\varepsilon=\varepsilon_1+\varepsilon_2$ 处在 ε 与 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 之间的概率为

$$\begin{aligned}\psi(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon&=\int_0^\varepsilon \mathrm{d}\varepsilon_1 g(\varepsilon_1)\int_{\varepsilon-\varepsilon_1}^{\varepsilon-\varepsilon_1+\mathrm{d}\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon_2 g(\varepsilon_2)=\int_0^\varepsilon \mathrm{d}\varepsilon_1 g(\varepsilon_1)g(\varepsilon-\varepsilon_1)\mathrm{d}\varepsilon\\&=\frac{4}{\pi}\left(\frac{1}{kT}\right)^3\int_0^\varepsilon \mathrm{d}\varepsilon_1\sqrt{\varepsilon_1(\varepsilon-\varepsilon_1)}\cdot\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\mathrm{d}\varepsilon=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{kT}\right)^3\varepsilon^2\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\mathrm{d}\varepsilon\end{aligned} \tag{2}$$

（2）利用式(2)，两个分子的总能量的平均值为

$$\bar{\varepsilon}=\int_0^\infty \varepsilon\psi(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{kT}\right)^3\int_0^\infty \varepsilon^3\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\mathrm{d}\varepsilon=3kT \tag{3}$$

式(3)正是我们应当得到的结果．因为，由能量按自由度均分定理，$\overline{\varepsilon_1}=\overline{\varepsilon_2}=3kT/2$，因而我们有 $\bar{\varepsilon}=\overline{\varepsilon_1+\varepsilon_2}=\overline{\varepsilon_1}+\overline{\varepsilon_2}=3kT$.

8.5 由于多普勒效应，高温火炉中的气体的发射光谱线被加宽了．

（1）证明光谱线的强度 I 与波长 λ 间有如下关系：

$$I(\lambda)\propto\exp\left[-\frac{mc^2(\lambda-\lambda_0)^2}{2\lambda_0^2kT}\right]$$

式中，m 为分子质量，c 为光速，λ_0 为静止分子发射的光谱线的波长，k 为玻尔兹曼常量，T 为气体温度．如果分子在 x 方向运动，则 $\lambda=\lambda_0(1+v_x/c)$，$-c<v_x<c$；

（2）求光谱线的波长的平均值 $\bar{\lambda}$ 及弥散宽度 $\Delta\lambda=\sqrt{\overline{(\lambda-\bar{\lambda})^2}}$.

解　(1) 分子在 x 方向以速度 v_x 运动时，分子发射的光谱线的波长 $\lambda=\lambda_0(1+v_x/c)$，式中 λ_0 为静止分子发射的光谱线的波长，c 是光速，$-c<v_x<c$. 因此，$v_x=c(\lambda-\lambda_0)/\lambda_0$，$\mathrm{d}v_x=(c/\lambda_0)\mathrm{d}\lambda$. 按麦克斯韦速度分布律，粒子速度的 x 分量处在 v_x 与 $v_x+\mathrm{d}v_x$ 间的概率为

$$f(v_x)\mathrm{d}v_x=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right)\mathrm{d}v_x \tag{1}$$

对给定的波长 λ，谱线的强度 $I(\lambda)\propto h(\lambda)$，$h(\lambda)\mathrm{d}\lambda$ 是波长处在 λ 与 $\lambda+\mathrm{d}\lambda$ 内的概率．由

$$h(\lambda)\mathrm{d}\lambda=f(v_x)\mathrm{d}v_x=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\frac{c}{\lambda_0}\exp\left[-\frac{mc^2(\lambda-\lambda_0)^2}{2\lambda_0^2kT}\right]\mathrm{d}\lambda \tag{2}$$

我们可得

$$I(\lambda)\propto h(\lambda)\propto\exp\left[-\frac{mc^2(\lambda-\lambda_0)^2}{2\lambda_0^2kT}\right] \tag{3}$$

（2）利用式(2)，我们可得波长的平均值为

$$\bar{\lambda}=\int_0^{2\lambda_0}\lambda h(\lambda)\mathrm{d}\lambda=\int_{-\lambda_0}^{\lambda_0}(\lambda^*+\lambda_0)h(\lambda^*+\lambda_0)\mathrm{d}\lambda^*=\lambda_0\int_0^{2\lambda_0}h(\lambda)\mathrm{d}\lambda=\lambda_0 \tag{4}$$

式中，$\lambda^*=\lambda-\lambda_0$. 又波长平方的平均值为

$$\overline{\lambda^2}=\int_0^{2\lambda_0}\lambda^2h(\lambda)\mathrm{d}\lambda=\int_{-\lambda_0}^{\lambda_0}(\lambda^*+\lambda_0)^2h(\lambda^*+\lambda_0)\mathrm{d}\lambda^*=\lambda_0^2+\frac{kT\lambda_0^2}{mc^2} \tag{5}$$

由式(4)与式(5)，我们可得波长的弥散宽度为

$$\Delta\lambda=\sqrt{\overline{(\lambda-\bar{\lambda})^2}}=\frac{1}{c}\sqrt{\frac{kT}{m}}\lambda_0 \tag{6}$$

8.6 若分子在 n 维空间中的平动能量与动量的 s 次方成正比．证明：关系式 $pV=sU/n$ 适用于所有理想气体，式中 p 是气体压强，V 是气体在 n 维空间中的“体积”，U 是体系的与分子平动相关联的能量．

证　已知分子在 n 维空间中的平动能量与动量的 s 次方成正比．按德布罗意关系，分子的动量与波数成正比．按周期性边界条件，德布罗意波的波数与容器的尺度成反

比．因此，分子的动量与 L^{-1} 成正比，L 是容器边长．这样，分子的平动动能与 L^{-s} 成正比．气体在 n 维空间中的“体积”$V=L^n$. 因而，在 n 维空间中，分子的平动动能

$$\varepsilon = aV^{-s/n} \tag{1}$$

式中，a 是一个与体积 V 无关的比例常数．令 ε_i 和 N_i 分别为平动能级 i 的能量和占有数，则与分子平动自由度相关联的内能为

$$U = \sum_i N_i\varepsilon_i \tag{2}$$

气体的压强为

$$p=-\sum_i N_i \frac{\partial}{\partial V}\varepsilon_i = \frac{s}{n}\cdot\frac{1}{V}\sum_i N_i\varepsilon_i = \frac{s}{n}\cdot\frac{U}{V} \tag{3}$$

式(2)和式(3)与统计分布函数的具体形式无关，因此它们适用于所有理想气体，即同样适用于玻尔兹曼气体，费米气体，以及玻色气体．由式(2)可得 $pV=sU/n$，或 $U=npV/s$.

在三维空间中，$n=3$；对非相对论粒子，$s=2$；由式(3)得

$$pV = \frac{2}{3}U \tag{4}$$

对三维极端相对论粒子，$n=3$，$s=1$. 由式(3)可得

$$pV = \frac{1}{3}U \tag{5}$$

8.7　假设气体分子与器壁的碰撞是非弹性碰撞．在碰撞时，分子只能把能量的 α 部分传给器壁．求气体在单位时间传给单位面积器壁的能量．气体的温度为 T，分子质量为 m，分子数密度为 n.

解　设 n 是气体分子数密度，θ 是分子速度$\boldsymbol{v}$ 与器壁法线方向的夹角．按麦克斯韦速度分布，在时间 $\mathrm{d}t$ 内，与器壁单位面积碰撞的速度在$\boldsymbol{v}$ 与$\boldsymbol{v}+\mathrm{d}\boldsymbol{v}$ 间的分子数为

$$\mathrm{d}n = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}(v\cos\theta)\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^2\mathrm{d}v\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}t \tag{1}$$

式中，立体角元 $\mathrm{d}\Omega=\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$. 一个速度为$v$ 的分子与器壁碰撞时，传给器壁的能量为 $\alpha mv^2/2$. 因此，气体在单位时间传给单位面积器壁的能量为

$$q= n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\frac{\alpha m}{2}\int_0^\infty v^5\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\mathrm{d}v\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}\cos\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta = \alpha\frac{\pi mn}{2}\left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{3/2} \tag{2}$$

8.8　一容器储有压强为 p 的经典理想气体，容器外为真空．器壁上有面积为 A 的小孔，孔径远小于气体分子的平均自由程．气体分子经小孔泻流进入真空后，打在与小孔相距 L，半径为 R 的圆盘上．圆盘的中轴线穿过小孔．如图 8.1 所示．假设泻流分子被圆盘弹性反射．试证明：当 $R\ll L$ 时，泻流分子施加在圆盘上的力为 $f=3pA(R/L)^2/2$.

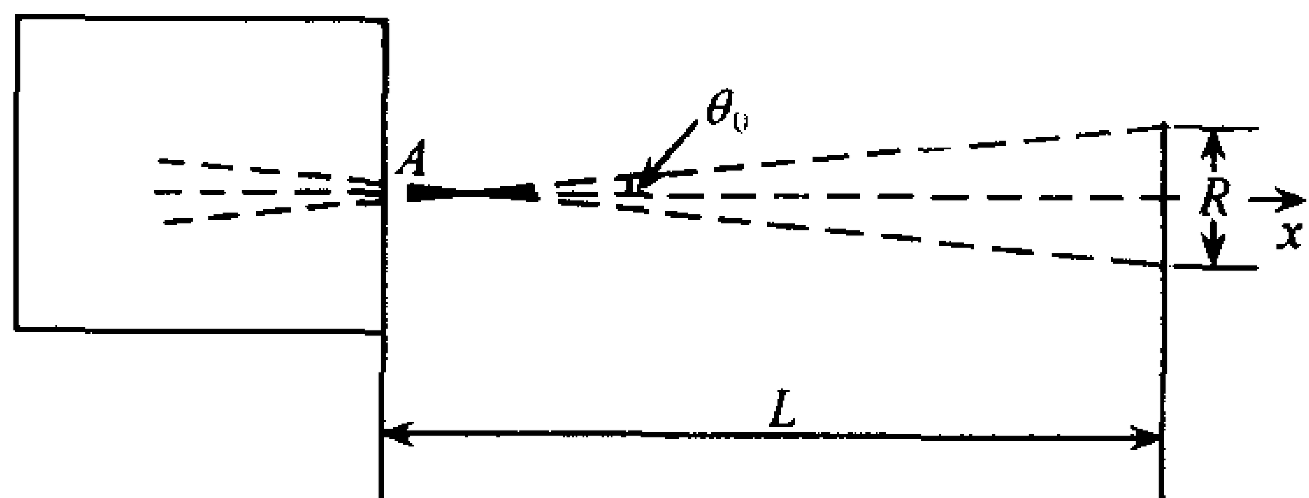


图 8.1

解　按麦克斯韦速度分布律，在立体角元 $d\Omega$ 内，单位时间经小孔射到圆盘上的，速率在 v 与 $v+dv$ 内的分子数为

$$dN(v) = nAv\cos\theta\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv d\Omega \tag{1}$$

式中，n 为容器内的气体分子数密度，T 为气体温度，A 为小孔面积，θ 为飞行方向与圆盘中轴线的夹角，$d\Omega=\sin\theta d\theta d\varphi$. 见图 8.1.

一个速率为 v，飞行方向与圆盘中轴线夹角为 θ 的分子，被圆盘反弹后，动量改变 $2mv\cos\theta$. 因此，泻流分子施加在圆盘上的力为

$$\begin{aligned} f &= \int 2mv\cos\theta dN(v) \\ &= 2nmA\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\theta_0} \cos^2\theta \sin\theta d\theta = nkTA(1-\cos^3\theta_0) \end{aligned} \tag{2}$$

式中，θ_0 是圆盘半径对小孔的张角．因为 $R/L\ll 1$，所以

$$\theta_0 = \arctan\left(\frac{R}{L}\right) \approx \frac{R}{L} \ll 1 \tag{3}$$

这样，$\cos^3\theta_0 \approx 1-3\theta_0^2/2$. 气体压强为

$$p = nkT \tag{4}$$

利用式(3)和式(4)，由式(2)可得，泻流分子施加在圆盘上的力为

$$f = \frac{3pA}{2}\left(\frac{R}{L}\right)^2 \tag{5}$$

8.9　在薄壁长方体容器内储有汞蒸气，温度为 T，压强 p 很低．器壁上有一半径为 a 的小孔，半径 a 小于汞原子的平均自由程 $\bar{\lambda}$. 孔上方距离 h 处，有一与器壁平行的金属收集屏．碰到金属屏的汞蒸气被冷却，并立即凝结在屏上．在收集屏上，汞的质量与角 θ 及时间 t 有关，θ 是孔与收集点的连线和孔的法线之间的夹角．见图 8.2. 试导出汞质量在收集屏上的分布的表达式．

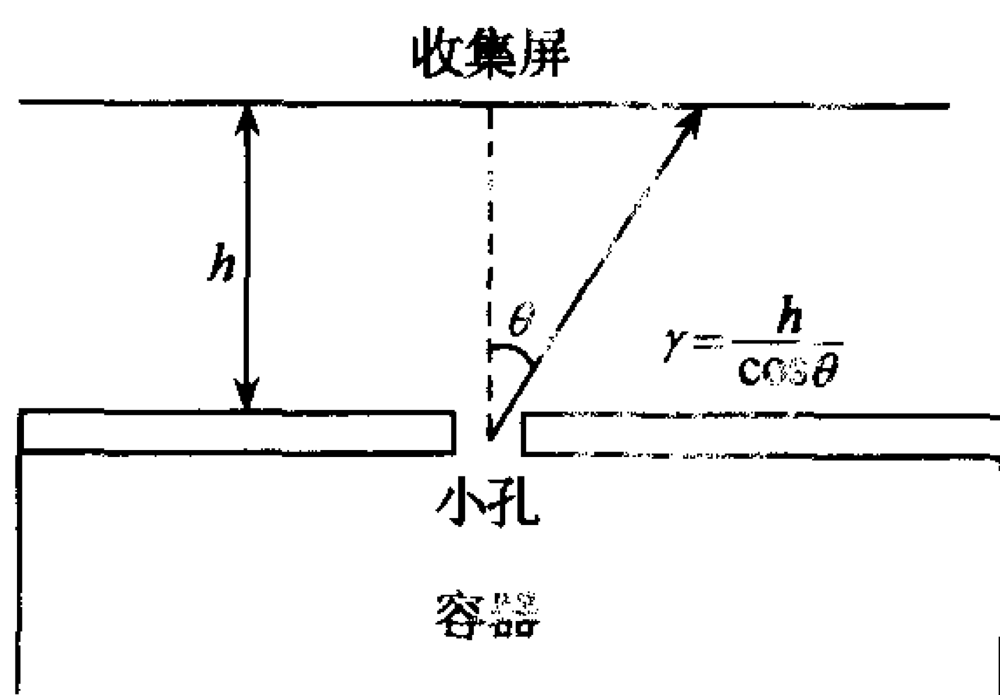


图 8.2

解　由于小孔半径 a 小于汞原子的平均自由程 $\bar{\lambda}$，可以认为蒸气泄出的过程是准静态过程，汞蒸气始终处于平衡态．在速度元 $d\boldsymbol{v}$ 和体积元 $d\tau$ 内的原子数为

$$nf(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v}d\tau \tag{1}$$

式中，n 为汞原子的数密度，$f(\boldsymbol{v})$ 为麦克斯韦速度分布函数：

$$f(\boldsymbol{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \tag{2}$$

在时间 t 内，速度为 $\boldsymbol{v}$，极角为 θ，在立体角元 $d\Omega=\sin\theta d\theta d\varphi$ 内从小孔射出的汞原子，必定处在体积元 $d\tau=\pi a^2 vt\cos\theta$ 内．速度元 $d\boldsymbol{v}=v^2 dv d\Omega$. 因此，在时间 t 内，在立体角元 $d\Omega$ 内从小孔射出的速度为 $\boldsymbol{v}$ 的汞原子数是

$$\pi na^2 vt\cos\theta v^2 f(\boldsymbol{v})\mathrm{d}v\mathrm{d}\Omega \tag{3}$$

式中，$\cos\theta=h/r$，h 是器壁与收集屏的距离，r 是小孔与收集点的距离．在这些原子中，只有那些速率 $v\geqslant r/t=h/t\cos\theta$ 的原子能在时间 t 内到达收集点．因此，在时间 t 内，在立体角元 $\mathrm{d}\Omega$ 内打到收集屏上的总原子数为

$$\mathrm{d}N = \pi na^2 g(r,t)\cos\theta\mathrm{d}\Omega \tag{4}$$

式中

$$g(r,t)=\int_{r/t}^{\infty}(vt-r)v^2 f(\boldsymbol{v})\mathrm{d}v = \frac{v_{\mathrm{p}}t}{2\pi^{3/2}}\exp\left(-\frac{r^2}{v_{\mathrm{p}}^2t^2}\right)-\frac{r}{4\pi}\mathrm{erf}\left(\frac{r}{v_{\mathrm{p}}t}\right) \tag{5}$$

$v_{\mathrm{p}}=\sqrt{2kT/m}$是汞蒸气分子的最概然速率．$\mathrm{erf}(x)$是误差函数，定义为

$$\mathrm{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_x^{\infty}\exp(-y^2)\mathrm{d}y \tag{6}$$

显然，$\mathrm{erf}(x=0)=1$．若在收集点处的面积元为 $\mathrm{d}A$，则立体角元 $\mathrm{d}\Omega=(\cos\theta)\mathrm{d}A/r^2$．因此，利用式(4)，在时间 t 内，在极角 θ 方向上的单位面积屏上收集到的汞的质量为

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}A}= m\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}A} = \frac{\pi ma^2 p\cos^4\theta}{h^2kT}g\left(\frac{h}{\cos\theta},t\right) \tag{7}$$

式中，$p=nkT$ 是汞蒸气的压强．如果 $v_{\mathrm{p}}t\gg r$，则 $\mathrm{erf}(\pm r/v_{\mathrm{p}}t)\approx 1$，式(5)约化为

$$g(r,t)\approx \frac{v_{\mathrm{p}}t}{2\pi^{3/2}}-\frac{r}{4\pi}=\frac{\bar{v}t-r}{4\pi}\approx\frac{\bar{v}t}{4\pi} \tag{8}$$

式中 $\bar{v}=\sqrt{8kT/\pi m}$是汞蒸气分子的平均速率．在这种极限下，汞质量在收集屏上的分布式(7)化为

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}A} = \frac{ma^2p}{4h^2kT}\bar{v}t\cos^4\theta \tag{9}$$

由式(9)，$\mathrm{d}M/\mathrm{d}t$ 正比于 $t\cos^4\theta$.

8.10　证明：气体在单位时间与单位面积器壁碰撞的次数为 $\Gamma=n\bar{v}/4$，$\bar{v}$ 是平均速率．这个公式同样适用于理想气体及粒子间有相互作用的气体．

证　在热力学平衡态，气体的速度分布是各向同性的．无论是理想气体，如玻尔兹曼气体或经典理想气体、费米气体、玻色气体，还是粒子间有相互作用的气体，速度分布函数都只与速度的大小有关，与速度的方向无关．在速度$\boldsymbol{v}$与$\boldsymbol{v}+\mathrm{d}\boldsymbol{v}$内，气体的分子数 $f(\boldsymbol{v})\mathrm{d}\boldsymbol{v}=f(v)\mathrm{d}\boldsymbol{v}$，式中 $f(\boldsymbol{v})=f(v)$，v 是分子的速率．设器壁法线方向与 z 轴平行，选用球极坐标，则气体在单位时间与单位面积器壁碰撞的次数为

$$\Gamma=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}v_x\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}v_y\int_0^{\infty}v_z f(\boldsymbol{v})\mathrm{d}v_z=\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi/2}\cos\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{\infty}v^3f(v)\mathrm{d}v=\pi\int_0^{\infty}v^3f(v)\mathrm{d}v \tag{1}$$

气体分子的平均速率为

$$\bar{v}=\frac{1}{n}\int_{-\infty}^{\infty}vf(\boldsymbol{v})\mathrm{d}\boldsymbol{v}=\frac{1}{n}\cdot\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{\infty}v^3f(v)\mathrm{d}v=\frac{4\pi}{n}\int_0^{\infty}v^3f(v)\mathrm{d}v \tag{2}$$

式中，n 是气体的分子数密度．利用式(1)和(2)，我们可得气体在单位时间与单位面积器壁碰撞的次数为

$$\Gamma = \frac{1}{4}n\bar{v} \tag{3}$$

因为 $f(\boldsymbol{v})=f(v)$既适用于理想气体，也适用于粒子间有相互作用的气体，所以式(3)也既适用于理想气体，如玻尔兹曼气体，费米气体及玻色气体，也适用于粒子间有相互作用的气体．

8.11　已知水与其上方的蒸汽处于平衡．水蒸气可看作是经典理想气体，并可设凡是碰到水面上的水汽分子都凝结成水．水的温度为 25℃，饱和蒸气压 $p=23.8$mmHg．求单位时间从单位面积水面蒸发出来的分子数．

解　因为假设凡是碰到水面上的水汽分子都凝结成水，并且水与其上方的蒸汽平衡．因此，从水面蒸发出来的分子数等于碰撞到水面的水汽分子数．水蒸气可看作是理想气体，单位时间碰撞到单位面积水面的分子数为

$$\Gamma = \frac{1}{4}n\bar{v} \tag{1}$$

式中，n 是气体分子数密度，$\bar{v}$ 是水汽分子的平均速率：

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \tag{2}$$

又，经典理想气体的状态方程为

$$p = nkT \tag{3}$$

把式(2)和式(3)代入式(1)，我们可得单位时间从单位面积水面蒸发出来的分子数为

$$\Gamma = \frac{p}{4kT}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \tag{4}$$

水分子质量 $m=18\times1.66\times10^{-27}$kg，水的温度为 $T=25℃=298$K，水的饱和蒸气压 $p=23.8$mmHg，1mmHg$=1.33\times10^{2}$N/m^2，玻尔兹曼常量 $k=1.38\times10^{-23}$J/K，把这些量代入式(4)，我们可得单位时间从单位面积水面蒸发出来的分子数 $\Gamma=1.14\times10^{26}\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$．

8.12　在温度 0℃，汞的平衡蒸汽压 $p=1.85\times10^{-4}$mmHg．如果汞的蒸汽被迅速抽走：

(1) 证明：在给定温度下，汞的单位表面积的蒸发速率 r 与汞的平衡蒸汽压 p 成正比；

(2) 试估计 r 的数值．

解　(1) 液体汞和其蒸汽达到平衡时，从蒸汽进入液体的分子数等于从液体进入蒸汽的分子数．假定碰撞到液面的蒸汽分子完全进入液体，则从液面跑出去的分子数等于平衡蒸汽碰撞到液面的分子数．单位时间与单位面积碰撞的平衡蒸汽的分子数为 $\Gamma=n\bar{v}/4$，式中 n 为蒸汽的分子数密度，$\bar{v}=\sqrt{8kT/\pi m}$为蒸汽分子的平均速率，m 为蒸汽分子的质量．蒸汽被迅速抽走时，从液面蒸发出去的分子数等于平衡蒸汽碰撞到液面的分子数．这样，单位时间从单位面积蒸发的汞的质量为

$$r = m\Gamma = \frac{1}{4}mn\bar{v} \tag{1}$$

又，经典理想气体的压强为 $p=nkT$．于是，我们最后得到

$$r = \frac{mp\bar{v}}{4kT} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\,p \tag{2}$$

(2) 把 $k=1.38\times10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}$, $m=200.5\times1.66\times10^{-27}\mathrm{kg}$, $T=0℃=273\mathrm{K}$, $p=1.85\times10^{-4}\mathrm{mmHg}$, $1\mathrm{mmHg}=1.33\times10^{2}\mathrm{N\cdot m^{-2}}$等代入式(2)，我们可得

$$r = 0.72\mathrm{kg\cdot s^{-1}\cdot m^{-2}} \tag{3}$$

8.13　一容器盛有稀薄气体．气体体积为 V，压强为 p，分子数密度为 n．容器壁上有一小孔，小孔面积为 A，孔径远远小于气体分子平均自由程，气体通过这一小孔泄入真空．

(1) 证明气体泄入真空的速率为

$$-\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = nA\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = A\sqrt{\frac{np}{2\pi m}}$$

如果保持温度不变，则气体压强减低到一半所需要的时间为

$$t = \frac{4V\ln 2}{A\bar{v}}$$

式中，$\bar{v}=\sqrt{8kT/\pi m}$是气体分子的平均速率．

(2) 设具有孔的器壁为 yz 平面．证明通过小孔进入真空之后的气体在 x 方向的速度分布为

$$g(v_x)\mathrm{d}v_x = \frac{m}{kT}v_x\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right)\mathrm{d}v_x$$

(3) 在进入真空后，气体分子的平均动能有无变化？

解　(1) 在单位时间内，与器壁单位面积相碰撞的气体分子数为

$$\Gamma = \frac{1}{4}n\bar{v} \tag{1}$$

式中，n 是分子数密度，$\bar{v}=\sqrt{8kT/\pi m}$是气体分子的平均速率．由于小孔尺度远远小于气体分子的平均自由程，可以认为，这种泻流过程是准静态过程，容器内部的气体总是处于平衡态．因此，气体泄入真空的速率为

$$-\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = A\Gamma = nA\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \tag{2}$$

式中，A 是小孔面积．式(2)可改写为

$$\frac{\mathrm{d}n}{n} = -\frac{A}{V}\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}\mathrm{d}t \tag{3}$$

式中，V 是气体体积．对于等温过程，由式(3)可得

$$n = n_0\exp\left(-\frac{A}{V}\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}\cdot t\right) \tag{4}$$

因为气体压强 $p=nkT$，由式(4)，在等温过程中有

$$p = p_0\exp\left(-\frac{A}{V}\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}\cdot t\right) \tag{5}$$

我们由式(5)可得，保持温度不变，气体压强减低到一半所需要的时间为

$$t = \frac{V}{A}\sqrt{\frac{2\pi m}{kT}}\ln 2 = \frac{4V\ln 2}{A\bar{v}} \tag{6}$$

(2) 气体在单位时间通过单位面积小孔进入真空后，速度在 v_x 与 $v_x+\mathrm{d}v_x$ 间的分子数为 $nv_xf(v_x)\mathrm{d}v_x$，式中 $f(v_x)$ 为一维麦克斯韦速度分布函数：

$$f(v_x)=\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \tag{7}$$

这样，气体在通过小孔进入真空后，x 方向的速度处在 v_x 与 $v_x+\mathrm{d}v_x$ 间的概率为

$$g(v_x)\mathrm{d}v_x=\frac{nv_xf(v_x)\mathrm{d}v_x}{\int_0^\infty nv_xf(v_x)\mathrm{d}v_x}=\frac{m}{kT}v_x\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right)\mathrm{d}v_x \tag{8}$$

(3) 气体分子的平均动能为

$$\bar{\varepsilon}=\frac{1}{2}m\,\overline{v_x^2+v_y^2+v_z^2} \tag{9}$$

又

$$\overline{\frac{1}{2}mv_y^2}=\overline{\frac{1}{2}mv_z^2}=\frac{1}{2}kT \tag{10}$$

在进入真空后，利用式(8)，我们可得

$$\overline{\frac{1}{2}mv_x^2}=\frac{1}{2}m\int_0^\infty v_x^2g(v_x)\mathrm{d}v_x=kT \tag{11}$$

把式(10)和式(11)代入式(9)，我们得到，在进入真空后，气体分子的平均动能为

$$\bar{\varepsilon}=2kT \tag{12}$$

在进入真空前，气体分子的平均动能为 $3kT/2$. 因此，在进入真空后，气体分子的平均动能是增加了．导致分子平均动能增加的原因，是分子的速度愈大，则分子进入真空愈快；使得在真空中分子按速度的分布多了一个与速度 v_x 成正比的因子．这种分布是非平衡分布．

8.14 证明：经典理想气体的两个分子的相对速率的平均值为 $\bar{v}_r=\sqrt{2}\,\bar{v}$，式中 $\bar{v}=\sqrt{8kT/\pi m}$ 是气体分子的平均速率．

证 设 $\boldsymbol{v}_1$ 与 $\boldsymbol{v}_2$ 分别是分子 1 与分子 2 的速度．两个分子的相对速度为

$$\boldsymbol{v}_r=\boldsymbol{v}_2-\boldsymbol{v}_1 \tag{1}$$

按照麦克斯韦速度分布律，两个气体分子的相对速率的平均值为

$$\overline{v_r}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3\iint v_r\exp\left[-\frac{m(v_1^2+v_2^2)}{2kT}\right]\mathrm{d}\boldsymbol{v}_1\mathrm{d}\boldsymbol{v}_2 \tag{2}$$

式中，v_r 是分子 1 与分子 2 的相对速率．现在，我们引进质心坐标系．两个分子的质心速度为

$$\boldsymbol{v}_c=\frac{1}{2}(\boldsymbol{v}_2+\boldsymbol{v}_1) \tag{3}$$

由式(1)和(3)，我们可得

$$\frac{1}{2}Mv_c^2+\frac{1}{2}\mu v_r^2=\frac{1}{2}mv_1^2+\frac{1}{2}mv_2^2 \tag{4}$$

式中，$M=2m$ 是两个分子的质心质量，$\mu=m/2$ 是两个分子的折合质量．还有

$$\mathrm{d}\boldsymbol{v}_c\mathrm{d}\boldsymbol{v}_r=|J|\mathrm{d}\boldsymbol{v}_1\mathrm{d}\boldsymbol{v}_2 \tag{5}$$

式中，J 是雅可比行列式．由式(1)和(3)可得

$$J=\frac{\partial(\boldsymbol{v}_{cx},\boldsymbol{v}_{cy},\boldsymbol{v}_{cz},v_{rx},v_{ry},v_{rz})}{\partial(v_{1x},v_{1y},v_{1z},v_{2x},v_{2y},v_{2z})}=1 \tag{6}$$

把式(4)～(6)代入式(2)可得，两个气体分子的相对速率的平均值为

$$\begin{aligned}\overline{v_r}&=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3\int\exp\left(-\frac{Mv_c^2}{2kT}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{v}_c\int v_r\exp\left(-\frac{\mu v_r^2}{2kT}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{v}_r=\left(\frac{m}{4\pi kT}\right)^{3/2}\int v_r\exp\left(-\frac{\mu v_r^2}{2kT}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{v}_r\\&=\sqrt{2}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int v\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{v}=\sqrt{2}\,\bar{v}\end{aligned} \tag{7}$$

式中，$v=v_r/\sqrt{2}$，$\boldsymbol{v}=\boldsymbol{v}_r/\sqrt{2}$，$\bar{v}$ 是气体分子的平均速率：

$$\bar{v}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int v\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{v}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \tag{8}$$

8.15　混合理想气体由两种分子组成，温度为 T．两种分子的质量和数密度分别为 m_1、n_1 及 m_2、n_2．试求一个第一种分子与第二种分子的碰撞频率的平均值．

解　气体处于温度 T 的平衡态时，遵守麦克斯韦速度分布律：在单位体积内，速度在 $\boldsymbol{v}$ 与 $\boldsymbol{v}+\mathrm{d}\boldsymbol{v}$ 内的分子数是

$$f(\boldsymbol{v})\mathrm{d}\boldsymbol{v}=n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{v} \tag{1}$$

式中，n 是气体的分子数密度．为了计算分子的碰撞数，把两种分子分别看成是直径为 d_1 及 d_2 的弹性刚球．以一个第一种分子的中心为球心，以 $d_{12}=(d_1+d_2)/2$ 为半径作一球面，这称为虚球．如图 8.3.

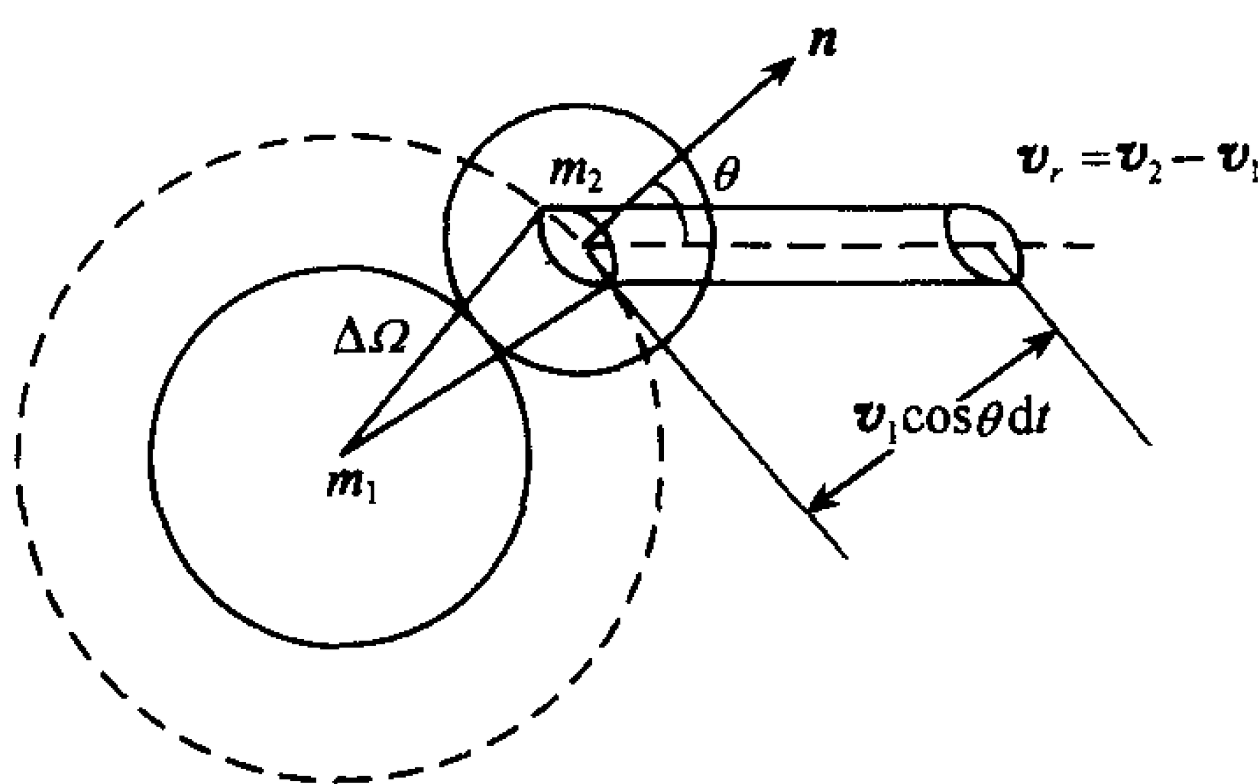


图 8.3

两个分子碰撞时，第二种分子的中心必定在虚球面上．$\boldsymbol{v}_r=\boldsymbol{v}_2-\boldsymbol{v}_1$ 为分子 2 相对于分子 1 的相对速度．以 $\boldsymbol{n}$ 表示两分子碰撞时从分子 1 的中心指向分子 2 的中心的方向矢量，以 θ 表示 $-\boldsymbol{v}_r$ 与 $\boldsymbol{n}$ 的夹角，则只有在 $0\leqslant\theta\leqslant\pi/2$ 时，两个分子才有可能发生碰撞．在时间 $\mathrm{d}t$ 内，分子 2 要在以方向 $\boldsymbol{n}$ 为轴的立体角元 $\mathrm{d}\Omega$ 内与分子 1 发生碰撞，它必须位于这样一个圆柱体内；圆柱体以 $d_{12}^2\mathrm{d}\Omega$ 为底，以 $v_r\cos\theta\mathrm{d}t$ 为高，v_r 是两个分子的相对速率，圆柱侧面与 $\boldsymbol{v}_r$ 方向平行．柱体体积为

$$\mathrm{d}\tau=\mathrm{d}_{12}^2v_r\cos\theta\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}t \tag{2}$$

因此，在时间 $\mathrm{d}t$ 内，在以 $\boldsymbol{n}$ 为轴线的立体角元 $\mathrm{d}\Omega$ 内，一个速度为 $\boldsymbol{v}_1$ 的分子 1 和速度在 $\boldsymbol{v}_2$

与$\boldsymbol{v}_2+\mathrm{d}\boldsymbol{v}_2$ 内的分子 2 的碰撞次数为

$$f_2(\boldsymbol{v}_2)\mathrm{d}\boldsymbol{v}_2\mathrm{d}\tau = d_{12}^2 v_r\cos\theta f_2(\boldsymbol{v}_2)\mathrm{d}\boldsymbol{v}_2\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}t \tag{3}$$

这样，在时间 $\mathrm{d}t$ 内，在以 $\boldsymbol{n}$ 为轴线的立体角元 $\mathrm{d}\Omega$ 内，速度在$\boldsymbol{v}_1$ 与$\boldsymbol{v}_1+\mathrm{d}\boldsymbol{v}_1$ 内的分子 1 和速度在$\boldsymbol{v}_2$ 与$\boldsymbol{v}_2+\mathrm{d}\boldsymbol{v}_2$ 内的分子 2 的碰撞次数为

$$f_1(\boldsymbol{v}_1)f_2(\boldsymbol{v}_2)\mathrm{d}\boldsymbol{v}_1\mathrm{d}\boldsymbol{v}_2\mathrm{d}\tau = d_{12}^2 v_r\cos\theta\cdot f_1(\boldsymbol{v}_1)f_2(\boldsymbol{v}_2)\mathrm{d}\boldsymbol{v}_1\mathrm{d}\boldsymbol{v}_2\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}t \tag{4}$$

由式(4)，在单位时间内，一个第一种分子和所有第二种分子的平均碰撞数为

$$\overline{\Theta_{12}} = \frac{1}{n_1}\iiint d_{12}^2 v_r\cos\theta\cdot f_1(\boldsymbol{v}_1)f_2(\boldsymbol{v}_2)\mathrm{d}\boldsymbol{v}_1\mathrm{d}\boldsymbol{v}_2\mathrm{d}\Omega \tag{5}$$

把式(1)和 $\mathrm{d}\Omega=\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$ 代入式(5)，完成对角度的积分：

$$\int\cos\theta\mathrm{d}\Omega = \int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\cdot\int_0^{\pi}\cos\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta = \pi \tag{6}$$

我们得

$$\overline{\Theta_{12}} = \pi n_2 d_{12}^2\left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2}\left(\frac{m_2}{2\pi kT}\right)^{3/2}\iint v_r\exp\left(-\frac{m_1v_1^2+m_2v_2^2}{2kT}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{v}_1\mathrm{d}\boldsymbol{v}_2 \tag{7}$$

引入质心速度

$$\boldsymbol{v}_c = \frac{1}{m_1+m_2}(m_1\boldsymbol{v}_1+m_2\boldsymbol{v}_2) \tag{8}$$

则有

$$\frac{1}{2}m_1v_1^2+\frac{1}{2}m_2v_2^2 = \frac{1}{2}Mv_c^2+\frac{1}{2}\mu v_r^2 \tag{9}$$

和

$$\mathrm{d}\boldsymbol{v}_c\mathrm{d}\boldsymbol{v}_r = |J|\mathrm{d}\boldsymbol{v}_1\mathrm{d}\boldsymbol{v}_2 \tag{10}$$

式中，$M=m_1+m_2$ 是两个分子的质心质量，$\mu=m_1m_2/(m_1+m_2)$是两个分子的折合质量，雅可比行列式的绝对值

$$|J| = \left|\frac{\partial(\boldsymbol{v}_c,\boldsymbol{v}_r)}{\partial(\boldsymbol{v}_1,\boldsymbol{v}_2)}\right| = 1 \tag{11}$$

把上述结果代入式(7)，我们最后得到，一个第一种分子与第二种分子碰撞频率的平均值为

$$\begin{aligned}\overline{\Theta_{12}} &= \pi n_2 d_{12}^2\left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2}\left(\frac{m_2}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int\exp\left(-\frac{Mv_c^2}{2kT}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{v}_c\cdot\int v_r\exp\left(-\frac{\mu v_r^2}{2kT}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{v}_r \\ &= \pi n_2 d_{12}^2\sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} = \pi n_2 d_{12}^2\left(1+\frac{m_1}{m_2}\right)^{1/2}\overline{v_1}\end{aligned} \tag{12}$$

式中，$\overline{v_1}=\sqrt{8kT/\pi m_1}$是第一种分子的平均速率，$n_1$ 和 n_2 分别是第一种与第二种气体分子的分子数密度．对于同种分子，平均碰撞频率为 $\overline{\Theta}=\sqrt{2}\,n\pi d^2\overline{v}$.

8.16 证明定域体系的熵 S 可表示为

$$S = -Nk\sum_i P_i\ln P_i$$

式中，k 是玻尔兹曼常量，N 是气体粒子数，$P_i=N_i/g_iN$ 为气体分子占有单粒子能级 i 上的一个态的概率，g_i 和 N_i 分别为单粒子能级 i 的简并度与占有数．

证　令 g_i 和 N_i 分别为单粒子能级 i 的简并度及占有数．对给定的分布$\{g_i,N_i\}$，定域体系的微观状态数为

$$W = N!\prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \tag{1}$$

按照熵的玻尔兹曼公式 $S=k\ln W$，利用式(1)，定域体系的熵为

$$S = k\left(\ln N! + \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i \ln N_i!\right) \tag{2}$$

假定 $N_i \gg 1$，可以用 Stirling 近似公式，则式(2)可化为

$$S = -Nk\sum_i g_i P_i \ln P_i \tag{3}$$

式中，对单粒子能级 i 求和，$P_i=N_i/g_iN$ 为粒子占有单粒子能级 i 上的一个状态的概率．按对单粒子状态 l 求和，则由式(3)可得，定域体系的熵 S 为

$$S = -Nk\sum_l P_l \ln P_l \tag{4}$$

8.17　对经典理想气体，证明熵 $S=-k\sum_i f_i \ln f_i + Nk$，$f_i$ 是在单粒子量子态 i 上的占有数．

证　经典理想气体遵守玻尔兹曼统计，并且粒子能量具有连续性．令 g_i、N_i 分别为单粒子能级 i 的简并度及占有数．引入粒子的全同性后，对给定的分布$\{g_i,N_i\}$，玻尔兹曼气体的微观状态数为

$$W = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \tag{1}$$

按照熵的玻尔兹曼公式 $S=k\ln W$，利用式(1)，玻尔兹曼气体的熵为

$$S = k\left[\sum_i N_i \ln g_i - \sum_i \ln N_i!\right] \tag{2}$$

假定 $N_i \gg 1$，可以用 Stirling 近似公式，则式(2)可化为

$$S = -k\sum_i g_i f_i \ln f_i + Nk \tag{3}$$

式中，对单粒子能级 i 求和，$f_i=N_i/g_i$ 为能级 i 上每个单粒子状态的占有数．按对单粒子状态 l 求和，则由式(3)，粒子具有全同性的玻尔兹曼气体或经典理想气体的熵为

$$S = -k\sum_l f_l \ln f_l + Nk \tag{4}$$

式中，f_l 为单粒子状态 l 上的占有数．

8.18　一物体有 N 个粒子，每个粒子有两个能级，其能量与简并度分别为 ε_1、g_1 和 ε_2、g_2，并且 $\varepsilon_2>\varepsilon_1$，$g_2>g_1$．试求

(1)物体的内能 $U(T)$；

(2)物体的比热容 $c(T)$；

(3)物体的熵 $S(T)$，并分别讨论 $T\to 0\text{K}$ 和 $T\to\infty$ 两种极限情形．

解　物体有 N 个粒子，每个粒子有两个能级．按照玻尔兹曼分布，如果 ε_i 和 g_i 分别为单粒子能级 i 的能量和简并度，则单粒子配分函数 Z 为

$$Z = g_1\exp(-\beta\varepsilon_1) + g_2\exp(-\beta\varepsilon_2) \tag{1}$$

式中，$\beta=1/kT$，T 为物体的温度，k 为玻尔兹曼常量．

(1) 由式(1)，物体的内能为

$$U=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z=\frac{N}{Z}[g_1\varepsilon_1\exp(-\beta\varepsilon_1)+g_2\varepsilon_2\exp(-\beta\varepsilon_2)] \tag{2}$$

(2) 物体的比热容 $c=\mathrm{d}U/\mathrm{d}T=-\beta^2k\mathrm{d}U/\mathrm{d}\beta$. 由式(2),我们可得

$$c=\frac{N\beta^2k}{Z}\left\{g_1\varepsilon_1^2\exp(-\beta\varepsilon_1)+g_2\varepsilon_2^2\exp(-\beta\varepsilon_2)-\frac{[g_1\varepsilon_1\exp(-\beta\varepsilon_1)+g_2\varepsilon_2\exp(-\beta\varepsilon_2)]^2}{2}\right\} \tag{3}$$

(3) 由式(1),物体的熵 S 为

$$\begin{aligned}S&=Nk\left(\ln Z-\beta\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}\right)\\&=Nk\left\{-\beta\varepsilon_1+\ln[g_1+g_2\exp(-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1))]+\frac{\beta[g_1\varepsilon_1+g_2\varepsilon_2\exp(-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1))]}{g_1+g_2\exp[-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)]}\right\}\end{aligned} \tag{4}$$

因为 $\varepsilon_2>\varepsilon_1$,我们由式(4)可得

$$S(T\to 0K)=Nk\ln g_1 \tag{5}$$

$$S(T\to\infty)=Nk\ln(g_1+g_2) \tag{6}$$

如果两个能级都是非简并能级,即 $g_1=g_2=1$,则式(5)和(6)化为

$$S(T\to 0K)=0 \tag{7}$$

$$S(T\to\infty)=Nk\ln 2 \tag{8}$$

8.19 单原子分子经典理想气体的粒子数为 N,体积为 V,温度为 T. 每个原子有两个内部能级 $\varepsilon_1=0$ 和 $\varepsilon_2=\Delta$. 试求

(1) 化学势 μ;

(2) 自由能 F;

(3)熵 S;

(4)压强 p;

(5)定压比热容 c_p.

解 已知理想气体的粒子数为 N,体积为 V,温度为 T,每个原子有两个内部能级 $\varepsilon_1=0$和 $\varepsilon_2=\Delta$. 单粒子配分函数为

$$z=\sum_i\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \tag{1}$$

式中,$E=\varepsilon+\varepsilon_{\text{int}}$,$\varepsilon$ 为原子质心运动的动能,ε_{int}为原子的内部能量. 这样,我们有

$$z=z_1z_{\text{int}} \tag{2}$$

式中,

$$z_1=\sum_j\exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right)=\frac{V}{V_q} \tag{3}$$

量子体积 $V_q=(2\pi mkT/h^2)^{-3/2}$,

$$z_{\text{int}}=1+\exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \tag{4}$$

(1) 气体分子的化学势 μ. 利用式(2)~(4),由 $N=z\exp(\mu/kT)$,我们可得

$$\mu=kT\ln\left(\frac{N}{z}\right)=kT\ln(nV_q)-kT\ln z_{\text{int}} \tag{5}$$

式中，$n=N/V$ 为粒子数密度．

(2) 气体的自由能 F. 因为 $N\gg1$，利用斯特林近似 $\ln N!=N(\ln N-1)$，我们可得

$$F=-kT\ln\left(\frac{z^N}{N!}\right)=NkT[\ln(nV_q)-\ln z_{\text{int}}-1] \tag{6}$$

或者，利用式(5)，由热力学方程

$$dF=-SdT-pdV+\mu dN \tag{7}$$

我们可得

$$F=\int\mu dN=NkT[\ln(nV_q)-\ln z_{\text{int}}-1] \tag{8}$$

(3) 气体的熵 S. 利用式(8)，由式(7)可得

$$\begin{aligned}S&=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V}=-Nk[\ln(nV_q)-\ln z_{\text{int}}-1]-NkT\left(\frac{1}{V_q}\frac{\partial V_q}{\partial T}-\frac{1}{z_{\text{int}}}\frac{\partial z_{\text{int}}}{\partial T}\right)\\&=Nk\left\{\frac{5}{2}-\ln(nV_q)+\ln z_{\text{int}}+\frac{\Delta}{kT}\left[1+\exp\left(\frac{\Delta}{kT}\right)\right]^{-1}\right\}\end{aligned} \tag{9}$$

(4) 气体的压强 p. 利用式(8)，由式(7)可得

$$p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)=nkT \tag{10}$$

(5) 气体的内能 U 和比热容 c. 内能 $U=F+TS$. 利用式(8)和式(9)可得

$$U=\frac{3}{2}NkT+\frac{N\Delta}{1+\exp(\Delta/kT)} \tag{11}$$

定容比热容 $c_v=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V}$. 利用式(11)可得

$$c_v=\frac{3}{2}Nk+\frac{Nk}{4}\left(\frac{\Delta}{kT}\right)^2\left[\cosh\left(\frac{\Delta}{2kT}\right)\right]^{-2} \tag{12}$$

定压比热容 $c_p=c_v+Nk$. 利用式(12)可得

$$c_p=\frac{5}{2}Nk+\frac{Nk}{4}\left(\frac{\Delta}{kT}\right)^2\left[\cosh\left(\frac{\Delta}{2kT}\right)\right]^{-2} \tag{13}$$

8.20　一固体有 N 个彼此无相互作用的粒子．粒子的自旋量子数为 1. 每个粒子有三个量子态，量子数 $m=-1,0,1$. 在固体中，处在量子态 $m=1$ 和 $m=-1$ 的粒子，具有相同能量 ε，$\varepsilon>0$. 处在状态 $m=0$ 的粒子，能量为零．试导出

(1) 熵 S 与温度 T 的函数关系；

(2) 在高温极限 $\varepsilon/kT\ll1$ 下的比热容的表达式．

解　固体有 N 个彼此无相互作用的粒子，每个粒子有两个能级：0 和 ε. 它们的简并度分别为 1 与 2. 因此，固体的单粒子配分函数为

$$z=1+2\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \tag{1}$$

(1) 固体的自由能 $F=-NkT\ln z$，由式(1)可得

$$F=-NkT\ln\left[1+2\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right] \tag{2}$$

固体的熵 $S=-\partial F/\partial T$. 由式(2)可得

$$S = Nk\ln\left[1 + 2\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right] + \frac{2N\varepsilon}{T}\left[2 + \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right]^{-1} \tag{3}$$

(2) 固体的内能 $U=F+ST$，由式(2)和式(3)可得

$$U = 2N\varepsilon\left[2 + \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right]^{-1} \tag{4}$$

固体的比热容 $c=\mathrm{d}U/\mathrm{d}T$. 在高温条件 $\varepsilon/kT \ll 1$ 下，$\exp(\varepsilon/kT)\approx 1$；由式(4)可得

$$c = \frac{2N\varepsilon^2}{kT^2}\left[2 + \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right]^{-2}\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \approx \frac{2Nk}{9}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \tag{5}$$

8.21 一经典理想气体含有 N 个全同的无相互作用的单原子分子．气体体积为 V，温度为 T. 试证明：在高温下，理想气体的熵 S 为

$$S(N,T,V) = \frac{5}{2}Nk - Nk\ln(n\lambda^3)$$

式中，$n=N/V$ 为气体分子数密度，$\lambda=h/\sqrt{2\pi mkT}$ 为气体分子的德布罗意热波长．

证 经典理想气体的单粒子配分函数为

$$z = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \tag{1}$$

式中，T 和 V 分别为气体的温度与体积，m 为气体分子的质量，k 为玻尔兹曼常量，h 是普朗克常量．计及粒子的全同性，气体的熵为

$$S = Nk\left(\ln z - \beta\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right) - k\ln N! \tag{2}$$

式中，N 是气体粒子数，$\beta=1/kT$. 因为 N 很大，可以使用 Stirling 近似：$\ln N! = N(\ln N - 1)$. 这样，由式(1)和式(2)可得，在高温下，理想气体的熵 S 为

$$S = \frac{5}{2}Nk - Nk\ln(n\lambda^3) \tag{3}$$

式中，$n=N/V$ 是气体的分子数密度，λ 是德布罗意热波长：

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \tag{4}$$

利用式(4)，我们可把式(3)改写为

$$S = \frac{3}{2}Nk\ln T - Nk\ln n + S_0 \tag{5}$$

式中，$S_0=\frac{5}{2}Nk+\frac{3}{2}Nk\ln\frac{2\pi mk}{h^2}$，$S_0$ 与 T 及 V 无关．

8.22 一个体积为 V 的容器被隔板分成两部分，左边部分的体积为 V_1，右边部分的体积为 V_2. 容器充满稀薄气体，气体分子不能穿过隔板．整个系统与外部热库处于热平衡，热库温度为 T.

第一种情形：左边有 N_1 个 He^4 分子，右边有 N_2 个 He^3 分子．在隔板上开一小孔后，两边气体可均匀混合．试求气体在混合前后的熵的改变量．可以假定温度很高，处理的是经典理想气体．

第二种情形：容器两边都是充的 He^4 气体，试求开孔前后的熵改变量．

解 经典气体的熵为

$$S = \frac{5}{2}Nk - Nk\ln(n\lambda^3) \tag{1}$$

式中，$n=N/V$ 是气体的分子数密度，λ 是德布罗意热波长：

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \tag{2}$$

由于理想气体始终与同一热库接触，气体是等温混合．在混合前后，德布罗意波长 λ 相同．

第一种情形：气体在混合前后的熵的改变量，等于两种气体分别在混合前后的熵的改变量之和．由式(1)，我们有

$$\begin{aligned}\Delta S &= -N_1k\left[\ln\left(\frac{N_1}{V}\lambda_1^3\right) - \ln\left(\frac{N_1}{V_1}\lambda_1^3\right)\right] - N_2k\left[\ln\left(\frac{N_2}{V}\lambda_2^3\right) - \ln\left(\frac{N_2}{V_2}\lambda_2^3\right)\right] \\ &= N_1k\ln\left(\frac{V}{V_1}\right) + N_2k\ln\left(\frac{V}{V_2}\right)\end{aligned} \tag{3}$$

式中，$V=V_1+V_2$. 由式(3)可知，$\Delta S>0$；在混合后，气体的熵增加了．

第二种情形：两边气体相同，在混合后无法区分．气体在混合前后的熵的改变量，等于混合后的气体的熵减去混合前的两边气体的熵之和．由式(1)，我们有

$$\begin{aligned}\Delta S &= -Nk\ln\left(\frac{N}{V}\lambda^3\right) + N_1k\ln\left(\frac{N_1}{V_1}\lambda^3\right) + N_2k\ln\left(\frac{N_2}{V_2}\lambda^3\right) \\ &= N_1k\ln\left(\frac{V}{N}\cdot\frac{N_1}{V_1}\right) + N_2k\ln\left(\frac{V}{N}\cdot\frac{N_2}{V_2}\right) = N_1k\ln\frac{p_1}{p} + N_2k\ln\frac{p_2}{p}\end{aligned} \tag{4}$$

式中，p_1 与 p_2 是两边气体在混合前的压强，p 是气体在混合后的压强．如果开孔前容器两边的压强相等，$p_2=p_1$，则混合不改变气体的压强，$p=p_1=p_2$. 这样，式(4)表明，如果开孔前容器两边的压强相等，则 $\Delta S=0$，气体的熵不因开孔而有变化．当然，理应如此．因为在这种情形，气体在开孔前后没有变化．

8.23 一圆柱形容器盛有经典理想气体，气体压强为 p_1，温度为 T_1. 圆柱容器有一个可以上下运动的活塞，活塞面积为 A，质量为 M_1. 这样，$p_1=p_0+M_1g/A$，p_0 为大气压强，g 为重力加速度．在活塞上突然放一个质量为 M_2 的重物，把气体绝热压缩到一个新的热平衡态．假定气体密度均匀，活塞运动时无摩擦阻力．试求气体熵的改变量．

解 经典理想气体的熵的表达式为

$$S = \frac{3}{2}Nk\ln T - Nk\ln\frac{N}{V} + S_0 \tag{1}$$

式中，$S_0=\frac{5}{2}Nk+\frac{3}{2}Nk\ln\frac{2\pi mk}{h^2}$，$S_0$ 与 T 及 V 无关；N、T、V 分别为气体的粒子数、温度及体积，m 为气体分子的质量，k 为玻尔兹曼常量．由式(1)和理想气体状态方程

$$pV = NkT \tag{2}$$

我们可得气体熵的增量为

$$S_2 - S_1 = \frac{3}{2}Nk\ln\frac{T_2}{T_1} + Nk\ln\frac{V_2}{V_1} = \frac{5}{2}Nk\ln\frac{T_2}{T_1} - Nk\ln\frac{p_2}{p_1} \tag{3}$$

由内能公式 $U=3NkT/2$，气体内能的增量为

$$U_2 - U_1 = \frac{3}{2}Nk(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}(p_2V_2 - p_1V_1) \tag{4}$$

式中，$p_1 = p_0 + M_1g/A$，$p_2 = p_0 + (M_1 + M_2)g/A$. 因为可以认为过程是绝热的，按照能量守恒定律，我们有

$$U_2 - U_1 = \frac{(M_1 + M_2)(V_1 - V_2)g}{A} + p_0(V_1 - V_2) = p_2(V_1 - V_2) \tag{5}$$

由式(4)与(5)，我们可得

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{5M_1 + 2M_2 + 5p_0A/g}{5M_1 + 5p_0A/g} \tag{6}$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{M_1 + M_2 + p_0A/g}{M_1 + p_0A/g} \tag{7}$$

把式(6)和(7)代入式(3)，我们得到，在活塞上突然放一个质量为 M_2 的重物后，气体熵的改变量为

$$S_2 - S_1 = Nk\left(\frac{5}{2}\ln\frac{5M_1 + 2M_2 + 5p_0A/g}{5M_1 + 5p_0A/g} - \ln\frac{M_1 + M_2 + p_0A/g}{M_1 + p_0A/g}\right) \tag{8}$$

如果 $M_1 \gg p_0A/g$，则气体熵的改变量为

$$S_2 - S_1 = Nk\left[\frac{5}{2}\ln\left(1 + \frac{2M_2}{5M_1}\right) - \ln\left(1 + \frac{M_2}{M_1}\right)\right] \tag{9}$$

8.24 一体系的体积为 V，能量为 E. 体系由两个定域子系构成，并且都是近独立子系．两子系的粒子数分别为 N_1 和 N_2，单粒子能级的能量及简并度分别为 ε_{1i}、g_{1i}和 ε_{2j}、g_{2j}，在各自单粒子能级上的占有数分别为$\{a_{1i}\}$和$\{a_{2j}\}$．试求

(1) 体系的量子态数 W；

(2) 在热力学平衡态的分布$\{\overline{a_{1i}}\}$，$\{\overline{a_{2j}}\}$；

(3) 体系的内能 U，熵 S，自由能 F 及化学势 μ.

解 体系由两个定域子系构成，并且都是近独立子系．两子系的粒子数分别为 N_1 和 N_2；单粒子能级的能量及简并度分别为 ε_{1i}、g_{1i}和 ε_{2j}、g_{2j}. 在各自单粒子能级上的占有数分别为$\{a_{1i}\}$和$\{a_{2j}\}$. 体系在热力学平衡态的分布是最概然分布，受粒子数守恒和能量守恒约束：

$$\sum_i a_{1i} = N_1 \tag{1}$$

$$\sum_j a_{2j} = N_2 \tag{2}$$

$$\sum_i a_{1i}\varepsilon_i + \sum_j a_{2j}\varepsilon_j = E \tag{3}$$

(1) 体系的量子态数．对给定的分布$\{\varepsilon_{1i}, g_{1i}, a_{1i}\}$与$\{\varepsilon_{2j}, g_{2j}, a_{2j}\}$，两个近独立子系的量子态数分别为

$$W_1 = \frac{N_1!}{\prod_i a_{1i}!}\prod_i g_{1i}^{a_{1i}} \tag{4}$$

$$W_2 = \frac{N_2!}{\prod_j a_{2j}!}\prod_j g_{2j}^{a_{2j}} \tag{5}$$

由于两个子系弱耦合，彼此近独立，因而体系的量子态数 $W = W_1 \cdot W_2$.

（2）体系在热力学平衡态的分布．按等概率原理或最概然原理，决定最概然分布的方程为

$$\frac{\partial}{\partial a_{1i}}\left[\ln W - \alpha_1 \sum_i a_{1i} - \alpha_2 \sum_j a_{2j} - \beta\left(\sum_i a_{1i}\varepsilon_{1i} + \sum_j a_{2j}\varepsilon_{2j}\right) \right] = 0 \tag{6}$$

$$\frac{\partial}{\partial a_{2j}}\left[\ln W - \alpha_1 \sum_i a_{1i} - \alpha_2 \sum_j a_{2j} - \beta\left(\sum_i a_{1i}\varepsilon_{1i} + \sum_j a_{2j}\varepsilon_{2j}\right) \right] = 0 \tag{7}$$

式中，α_1、α_2、β 为三个拉格朗日不定乘子．由式(6)和式(7)可得：热力学平衡态的分布为

$$\overline{a_{1i}} = g_{1i}\exp[-(\alpha_1 + \beta\varepsilon_{1i})] = \frac{N_1}{z_1} g_{1i}\exp(-\beta\varepsilon_{1i}) \tag{8}$$

$$\overline{a_{2j}} = g_{2j}\exp[-(\alpha_2 + \beta\varepsilon_{2j})] = \frac{N_2}{z_2} g_{2j}\exp(-\beta\varepsilon_{2j}) \tag{9}$$

式中，z_1 和 z_2 分别为两个子系的单粒子配分函数：

$$z_1 = \sum_i g_{1i}\exp(-\beta\varepsilon_{1i}) = N_1\exp(\alpha_1) \tag{10}$$

$$z_2 = \sum_j g_{2j}\exp(-\beta\varepsilon_{2j}) = N_2\exp(\alpha_2) \tag{11}$$

（3）体系的热力学量，体系的内能．设 U_1 是子系 1 的内能，U_2 是子系 2 的内能：

$$U_1 = \sum_i \overline{a_{1i}}\varepsilon_{1i} = -N_1\left(\frac{\partial \ln z_1}{\partial \beta}\right)_{V,N_1} \tag{12}$$

$$U_2 = \sum_j \overline{a_{2j}}\varepsilon_{2j} = -N_2\left(\frac{\partial \ln z_2}{\partial \beta}\right)_{V,N_2} \tag{13}$$

利用式(8)～(13)可得：体系的内能

$$\begin{aligned} U &= \sum_i \overline{a_{1i}}\varepsilon_{1i} + \sum_j \overline{a_{2j}}\varepsilon_{2j} \\ &= -N_1\left(\frac{\partial \ln z_1}{\partial \beta}\right)_{V,N_1} - N_2\left(\frac{\partial \ln z_2}{\partial \beta}\right)_{V,N_2} = U_1 + U_2 \end{aligned} \tag{14}$$

体系的熵．设 $S_1 = k\ln W_1$ 和 $S_2 = k\ln W_2$ 分别是子系 1 和子系 2 的熵，利用 $W = W_1W_2$，我们可得体系的熵 $S = k\ln W = S_1 + S_2$. 这样，体系的自由能 $F = U - TS = F_1 + F_2$，F_1 和 F_2 分别是子系 1 和子系 2 的自由能．

体系的化学势 μ. 因为 $\alpha = -\beta\mu, \beta = 1/kT$，由式(10)和式(11)可得，两个近独立子系的化学势分别为

$$\mu_1 = kT\ln\frac{N_1}{z_1} \tag{15}$$

$$\mu_2 = kT\ln\frac{N_2}{z_2} \tag{16}$$

8.25　证明对于理想气体，在气体逸度 $\lambda = \exp(\mu/kT) \ll 1$ 时，下式成立：

$$\lambda = nV_Q$$

其中，μ 为化学势，n 为气体分子数密度，$V_Q = (h/2\pi mkT)^{3/2}$ 为量子体积．

证　费米统计或玻色统计在 $\lambda \ll 1$ 的近似下都过渡为玻尔兹曼统计：

$$\frac{1}{\exp\dfrac{(\varepsilon - \mu)}{kT} \pm 1} \longrightarrow e^{\mu/kT}e^{-\varepsilon/kT}$$

理想气体态密度(不计自旋)

$$D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon$$

所以,

$$n=\int_0^{\infty} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \cdot \mathrm{e}^{\mu/kT}\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}=\lambda \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}=\frac{\lambda}{V_Q}$$

即 $\lambda=nV_Q$.

8.26 能量概率．一经典无相互作用单原子气体处于热平衡．求出能量概率密度 $\rho(E)$,其中 E 为单个原子的能量,并详细说明求解过程.

解 气体原子数 N 很大的情况下,体系的态可视为连续分布,由测不准关系可确定一个态在相空间占据的体积元为 $\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\mathrm{d}^3\boldsymbol{q}/h^3$. 体系处于热平衡,单个原子能量为 E 的概率 $\propto \mathrm{e}^{-E/kT}$,无相互作用单原子气体的每个原子能量 $E=p^2/2m$,故原子处在 $\boldsymbol{p}$ 与 $\boldsymbol{p}+\mathrm{d}\boldsymbol{p}$ 间的概率为 $A\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\mathrm{e}^{-p^2/2mkT}$,其中 A 为归一化常量,由 $A\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\mathrm{e}^{-p^2/2mkT}=1$,得

$$A = (2\pi mkT)^{-3/2}$$

又因

$$\mathrm{d}p=\sqrt{\frac{m}{2E}}\mathrm{d}E$$

故

$$\int A\mathrm{e}^{-p^2/2mkT}\mathrm{d}^3\boldsymbol{p} = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}}\int_0^{\infty} E^{1/2}\mathrm{e}^{-E/kT}\mathrm{d}E = \int_0^{\infty}\rho(E)\mathrm{d}E$$

因此得

$$\rho(E)=\frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}}E^{1/2}\mathrm{e}^{-E/kT}$$

8.27 一个二能级系统 E_0 及 E_1 在温度 T 下被 N 个粒子占据．占据形式满足经典统计规律.

(1) 推导单个粒子平均能量的表达式;

(2) 计算单个粒子的平均能量在 $T\to 0\mathrm{K}$ 及 $T\to\infty$ 时与温度的关系;

(3) 推导此 N 粒子系统的比热的表达式;

(4) 计算 $T\to 0\mathrm{K}$ 及 $T\to\infty$ 时的比热容.

解 (1) 单个粒子的平均能量为

$$u = \frac{E_0\mathrm{e}^{-\beta E_0} + E_1\mathrm{e}^{-\beta E_1}}{\mathrm{e}^{-\beta E_0} + \mathrm{e}^{-\beta E_1}}$$

式中,$\beta=1/kT$. 设 $E_1>E_0>0$,并令 $\Delta E=E_1-E_0$,得

$$u = \frac{E_0 + E_1\mathrm{e}^{-\beta\Delta E}}{1 + \mathrm{e}^{-\beta\Delta E}}$$

(2) 当 $T\to 0\mathrm{K}$,即 $\beta\to\infty$ 时,

$$u \approx (E_0 + E_1\mathrm{e}^{-\beta\Delta E})(1 - \mathrm{e}^{-\beta\Delta E}) = E_0 + \Delta E\mathrm{e}^{-\beta\Delta E}$$

$T\to\infty$,即 $\beta\to 0$ 时,

$$u \approx \frac{1}{2}(E_0 + E_1 - \beta E_1 \Delta E)\left(1 + \frac{1}{2}\beta \Delta E\right) \approx \frac{1}{2}(E_0 + E_1) - \frac{\beta}{4}(\Delta E)^2$$

$$= \frac{1}{2}(E_0 + E_1) - \frac{(\Delta E)^2}{4kT}$$

(3) 比热容(摩尔比热)

$$c = N_A \frac{\partial u}{\partial T} = N_A \frac{\partial u}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial T} = R\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^2 \frac{e^{-\Delta E/kT}}{(1 + e^{-\Delta E/kT})^2}$$

(4) $T \to 0K$ 时,

$$c \approx R \cdot \left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^2 \cdot e^{-\Delta E/kT}$$

$T \to \infty$时,

$$c \approx \frac{R}{4} \cdot \left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^2$$

8.28 考虑一玻璃,其部分组成原子可以占据两个稍有差别的位置,由此产生能级偏差. 对第 i 个原子,这个能级差值是 Δ_i和 $-\Delta_i$.

(1) 如果所有的 Δ_i相等,记为 Δ,求由此对比热容产生的贡献(不计德拜比热);

(2) 如果 Δ_i随机地分布在 $\Delta_0 > 0$ 周围,求比热的低温行为,即 $kT \ll \Delta_0$ 时的行为(不依赖物理变量的积分可以保留).

解 (1) 每个原子的平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = -\Delta \tanh\left(\frac{\Delta}{kT}\right)$$

其对比热容的贡献为

$$c_V = \frac{d\bar{\varepsilon}}{dT} = 4k\left(\frac{\Delta}{kT}\right)^2 \frac{1}{(e^{\Delta/kT} + e^{-\Delta/kT})^2}$$

对所有这样的原子求和,有

$$c_V = 4Nk\left(\frac{\Delta}{kT}\right)^2 \cdot \frac{1}{(e^{\Delta/kT} + e^{-\Delta/kT})^2}$$

(2) 第 i 个原子之比热容

$$c_i = 4k\left(\frac{\Delta_i}{kT}\right)^2 \frac{1}{(e^{\Delta_i/kT} + e^{-\Delta_i/kT})^2}$$

在 $kT \ll \Delta_i$时,有

$$c_i = 4k\left(\frac{\Delta_i}{kT}\right)^2 e^{-2\Delta_i/kT}$$

对所有这样的原子求和,有

$$C = 4k\sum_i \left(\frac{\Delta_i}{kT}\right)^2 e^{-2\Delta_i/kT} = 4k\int \left(\frac{\Delta}{kT}\right)^2 e^{-2\Delta/kT} \rho(\Delta) d\Delta$$

其中,$\rho(\Delta)$为按 Δ 分布的态密度.

8.29 某一分子的最低三个能级为 $E_1 = 0, E_2 = \varepsilon, E_3 = 10\varepsilon$. 证明在足够低(多低)的温度下,仅能级 E_1、E_2 被占据. 求分子在温度 T 时的平均能量 E. 求这些能级对摩尔比热容 c_V 的贡献并画出 c_V 作为 T 的函数图.

解　更高的能级我们不予考虑．设体系有 N 个分子．由玻尔兹曼统计得

$$N_1+N_2+N_3=N$$

$$\frac{N_2}{N_1}=\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}$$

$$\frac{N_3}{N_1}=\mathrm{e}^{-10\varepsilon/kT}$$

因而

$$N_3=\frac{N}{1+\mathrm{e}^{9\varepsilon/kT}+\mathrm{e}^{10\varepsilon/kT}}$$

当 $N_3<1$ 时，能级 E_3 将不被粒子占据，即当 $T<T_c$ 时分子仅占据 E_1、E_2 两个能级，其中 T_c 满足

$$\frac{N}{1+\mathrm{e}^{9\varepsilon/kT_c}+\mathrm{e}^{10\varepsilon/kT_c}}=1$$

若 $N\gg1$，则

$$T_c\approx\frac{10\varepsilon}{k\ln N}$$

分子的平均能量为

$$E=\frac{\varepsilon(\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}+10\mathrm{e}^{-10\varepsilon/kT})}{1+\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}+\mathrm{e}^{-10\varepsilon/kT}}$$

摩尔比热容

$$c_v=N_A\frac{\partial E}{\partial T}=\frac{R\varepsilon^2(\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}+100\mathrm{e}^{-10\beta\varepsilon}+81\mathrm{e}^{-11\beta\varepsilon})}{(1+\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}+\mathrm{e}^{-10\beta\varepsilon})^2}\beta^2$$

$\beta=1/kT$．对于高温情况，$kT\gg\varepsilon$，

$$c_v\approx\frac{182}{9}R\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2\propto\frac{1}{T^2}$$

低温时，$kT\ll\varepsilon$，

$$c_v=R\varepsilon^2\frac{\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}}{(kT)^2}$$

所求的函数图如图 8.4 所示．

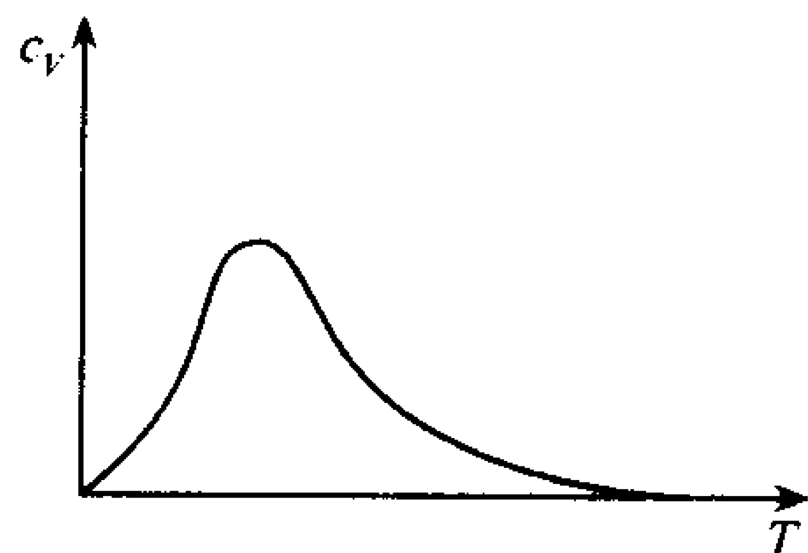


图 8.4

8.30　考虑两个晶格格点组成的系统，每个格点上固定一个原子（自旋 $s=1$），其自旋可以取三个方向，原子能量分别为 1，0，−1，且能级无简并，两原子无相互作用．求该系统的 $\overline{E}$ 和 $\overline{E^2}$．

解　对于单个原子，

$$\bar{\varepsilon}=-\frac{\mathrm{e}^{\beta}-\mathrm{e}^{-\beta}}{1+\mathrm{e}^{\beta}+\mathrm{e}^{-\beta}}$$

$$\overline{\varepsilon^2}=\frac{\mathrm{e}^{\beta}+\mathrm{e}^{-\beta}}{1+\mathrm{e}^{\beta}+\mathrm{e}^{-\beta}}$$

对于两个原子：

$$\overline{E} = \bar{\varepsilon}_1 + \bar{\varepsilon}_2 = -2\frac{e^{\beta} - e^{-\beta}}{1 + e^{\beta} + e^{-\beta}}$$

$$\overline{E^2} = \overline{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2} = \overline{\varepsilon_1^2} + \overline{\varepsilon_2^2} + \overline{2\varepsilon_1\varepsilon_2}$$

因为

$$\overline{\varepsilon_1\varepsilon_2} = \overline{\varepsilon_1} \cdot \overline{\varepsilon_2}$$

所以

$$\overline{E^2} = 2\frac{2(e^{2\beta} + e^{-2\beta}) + e^{\beta} + e^{-\beta}}{(1 + e^{\beta} + e^{-\beta})^2}$$

8.31　求下列系统的温度：

(1) 6.0×10^{22}个氦气原子，在大气压下体积为 2.0L；

(2) 一遵循麦克斯韦-玻尔兹曼统计的系统，平衡温度为 T，如果非简并能级的粒子数分布如下所示，系统温度 T 为多少？

能量 /eV	粒子数
30.1×10^{-3}	3.1%
21.5×10^{-3}	8.5%
12.9×10^{-3}	23%
4.3×10^{-3}	63%

(3) 在一次低温实验中，一样品以恒定速率 $q=0.01\text{W}$ 吸热，该样品的熵随时间的变化如表所示，问 $t=500\text{s}$ 时，样品的温度是多少？

时间/s	100	200	300	400	500	600	700
熵/(J/K)	2.30	2.65	2.85	3.00	3.11	3.20	3.28

解　(1) 应用理想气体状态方程，得

$$T = \frac{pV}{Nk} = 241\text{K}$$

(2) 粒子数分布为$\frac{N_2}{N_1} = e^{(\varepsilon_1-\varepsilon_2)/kT}$，所以

$$T = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{k} \cdot \frac{1}{\ln(N_2/N_1)}$$

选择不同的 N_1、N_2 求得各个 T 值如下：

99.2；99.5；99.0；99.5；100.2；98.8(K)

求平均值，得

$$T = 99.4\text{K}$$

(3)
$$T = q\Big/\left(\frac{dS}{dt}\right)$$

用中心差分估计 $t=500\text{s}$ 时的$\frac{dS}{dt}$为

$$\frac{dS}{dt} = \frac{3.20 - 3.00}{600 - 400} = 1.0\times10^{-3}(\text{J/s}\cdot\text{K})$$

故

$$T = 10\text{K}$$

8.32 (1) 一孤立氢原子与一热库有弱作用,写出氢原子配分函数中对应内部能级的部分,该表达式在 $T=0\text{K}, T\neq 0\text{K}$ 时发散吗?

(2) 这种发散性是否部分或全部地来源于你对能量零点的选择?

(3) 阐明发散对于平均能量计算的影响;

(4) 如果这个原子被限制在体积是 L^3 的盒内,发散性会受到影响吗?试解释你的结论.

解 (1) 氢原子内能级为 $-\dfrac{E_0}{n^2}$,简并度为 $2n^2$,其中 n 可取 $1,2,3,\cdots$,所以

$$z=\sum_{n=1}^{\infty}2n^2 e^{E_0/n^2kT}$$

在 $T=0\text{K}$ 时,这表达式无意义;$T\neq 0\text{K}$ 时,发散.

(2) 发散性与能量零点之选择无关,若取

$$E=-\frac{E_0}{n^2}+E',$$

则

$$z'=e^{-E'/kT}\left(\sum_{n=1}^{\infty}2n^2e^{E_0/n^2kT}\right)$$

仍然发散.

(3) $T\neq 0\text{K}$ 时,

$$\overline{E}=\frac{\sum\limits_{n=1}^{\infty}\left(-\dfrac{E_0}{n^2}\right)2n^2e^{E_0/n^2kT}}{\sum\limits_{n=1}^{\infty}2n^2e^{E_0/n^2kT}}=0$$

这等于说,由于热激发(不管温度多么低,只要不等于零),电子不能被核束缚住.

(4) 上述发散性,起源于氢原子高激发态的高简并度.如果把氢原子限制在体积为 L^3 的盒内,这些高激发态将不会存在,于是就无发散了.

8.33 某恒星大气中氢原子的平均动能为 1.0eV.

(1) 大气的温度为多少开尔文?

(2) 第二激发态($n=3$)与基态上原子数目的比值是多少?

(3) 定性讨论电离原子的数目,它远大于还是远小于 $n=3$ 上原子的数目?为什么?

解 (1) 大气的温度为

$$T=\frac{2\varepsilon}{3k}=\frac{2\times 1.6\times 10^{-19}}{3\times 1.38\times 10^{-23}}=7.7\times 10^3(\text{K})$$

(2) 氢原子的能级为

$$E_n=-\frac{13.6}{n^2}\text{eV}$$

根据玻尔兹曼分布,得

$$\frac{N_3}{N_1}=\exp\left[\frac{(E_1-E_3)}{kT}\right]$$

将 $E_1=-13.6\text{eV}, E_3=-\frac{13.6}{9}\text{eV}, kT=\frac{2}{3}\text{eV}$ 代入得

$$\frac{N_3}{N_1}\approx 1.33\times 10^{-8}$$

(3) 电离原子的数目为原子总数减去束缚态所有原子数目的总和，也就是 $n=\infty$ 时的原子数，它远小于 $n=3$ 上的原子数，有

$$\frac{N_{电}}{N_3}=\exp\left[\frac{E_3}{kT}\right]\approx 1.04\times 10^{-1}$$

即电离原子的数目约为 $n=3$ 上原子数目的$\frac{1}{10}$.

8.34　设有单原子分子气体，其内部自由度有两个能级：基态的简并度为 g_1，激发态能量比基态高 E，简并度为 g_2. 求气体比热容 .

解　根据玻尔兹曼分布，每个原子的平均能量为

$$\varepsilon=\frac{3}{2}kT+E_0+\frac{g_2Ee^{-E/kT}}{g_1+g_2e^{-E/kT}}$$

其中，E_0 为基态的离解能(这里我们取基态能量为能量 0 点)，则有

$$c_v=\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}=\frac{3}{2}k+\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{g_2Ee^{-E/kT}}{g_1+g_2e^{-E/kT}}\right)=\frac{3}{2}k+\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{g_2E}{g_2+g_1e^{E/kT}}\right)$$
$$=\frac{3}{2}k+\frac{g_1g_2E^2e^{E/kT}}{kT^2(g_2+g_1e^{E/kT})^2}$$

8.35　(1) 表述麦克斯韦-玻尔兹曼能量分布律，然后简单讨论此定律失效的一个应用 .

(2) 假定地球的大气为在温度 300K 处于热平衡的纯氮气 . 试求大气密度为海平面处密度一半处离海平面的高度 .

解　(1) 麦克斯韦——玻尔兹曼能量分布律：当系统在力场中处于平衡时，其中坐标介于 $\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}+\mathrm{d}\boldsymbol{r}$，同时速度介于$\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}+\mathrm{d}\boldsymbol{v}$ 内的粒子数为

$$\mathrm{d}N=n_0\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\varepsilon/kT}\mathrm{d}\boldsymbol{v}\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

式中 n_0 表势能 ε_p 为零处单位体积内的粒子数，$\varepsilon=\varepsilon_k+\varepsilon_p$ 为总能量；$\mathrm{d}\boldsymbol{v}=\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$；$\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$.

MB 分布律是一个较普遍的分布律，它对定域系及经典体系或非简并量子体系均适用，但不适用于简并的非定域量子体系，如自旋为$\frac{1}{2}$的电子系统，在低温和高密度下不满足此定律 .

(2) 取垂直于海平面的方向为 z 轴的方向，海平面 $z=0$，则由 MB 分布律，分布在高度 z 处体积元 $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 内的分子数为

$$\mathrm{d}N'=n_0e^{-mgz/kT}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

而分布在 z 处单位体积内的分子数为

$$n(z)=n_0e^{-mgz/kT}$$

因此

$$z=\frac{kT}{mg}\ln\frac{n_0}{n}=\frac{RT}{\mu g}\ln\frac{n_0}{n}$$

对氮气，分子量 $\mu=28\text{g/mol}$，又 $g=9.8\text{m/s}^2$，$R=8.31\text{J/(K}\cdot\text{mol)}$，$T=300\text{K}$．当 $\frac{n_0}{n}=2$ 时可算得

$$z\approx 6297\text{m}$$

即在海拔 6297m 处粒子的密度为海平面处的一半．

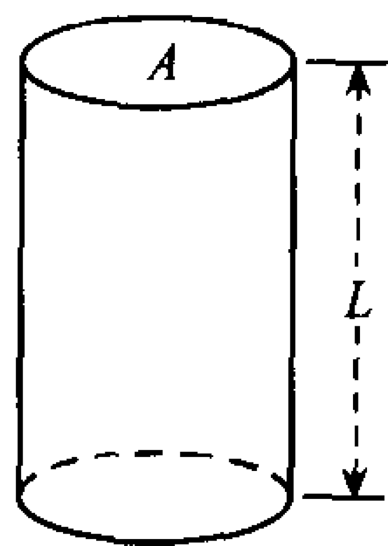


图 8.5

8.36 有一圆柱形容器，高为 L，横截面积为 A(图 8.5)，其内充满经典理想气体，分子质量为 m．受重力场的影响，重力加速度为常数 g．设体系处于热平衡，求每个分子的平均等容比热，并考查结果在 $T\to 0\text{K}$ 和 $T\to\infty$ 的极限行为．

解 用 z 表示任一气体分子的高度坐标，此气体分子的平均能量为

$$\bar{\varepsilon}=\frac{3}{2}kT+mg\bar{z}$$

其中 $\bar{z}$ 为平均高度．根据玻尔兹曼分布，分子处于高度 z 的概率密度为 $p(z)\propto \mathrm{e}^{-mgz/kT}$，所以，

$$\bar{z}=\int_0^L z\mathrm{e}^{-mgz/kT}\mathrm{d}z\Big/\int_0^L \mathrm{e}^{-mgz/kT}\mathrm{d}z=\frac{kT}{mg}-\frac{L}{\mathrm{e}^{mgL/kT}-1}$$

这样

$$\bar{\varepsilon}=\frac{5}{2}kT-\frac{mgL}{\mathrm{e}^{mgL/kT}-1}$$

$$c_{\mathrm{v}}=\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial T}=\frac{5}{2}k-\frac{k(mgL)^2}{(kT)^2}\frac{\mathrm{e}^{mgL/kT}}{(\mathrm{e}^{mgL/kT}-1)^2}=\begin{cases}\frac{5}{2}k, T\to 0\text{K}\\ \frac{3}{2}k, T\to\infty\end{cases}$$

8.37 理想单原子分子气体封闭在半径为 a、长度为 L 的圆筒内．圆筒以角速度 ω 围绕对称轴旋转，理想气体在与圆筒一起转动的坐标中处于热平衡，温度为 T．假设气体原子的质量为 m，没有内部自由度并且遵从经典统计．

(1) 在旋转参考系中哈密顿量是什么？

(2) 体系的配分函数是什么？

(3) 作为 r 函数的平均粒子数密度是什么？

解 (1) 单个原子的哈密顿量 h' 为

$$h'=\frac{p'^2}{2m}+\phi-\frac{1}{2}m\omega^2r^2$$

$$\phi(r,\varphi,z)=\begin{cases}0, & r\leqslant a, |z|<\frac{L}{2}\\ \infty, & 其他\end{cases}$$

体系的哈密顿量 $H'=\sum_i h'_i$.

(2) 配分函数

$$Z=\frac{1}{h^3}\iint \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}'\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\mathrm{e}^{-\beta(p'^2/2m+\phi-m\omega^2r^2/2)}$$

$$=\frac{L}{m^2\omega^2}(2\pi mkT)^{5/2}(\mathrm{e}^{m\omega^2a^2/2kT}-1)$$

其中,$\beta=1/kT$,h 为普朗克常量。

(3) 平均粒子数密度

$$\Delta N/\Delta V=\frac{N}{h^3}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}'\mathrm{e}^{-\beta(p'^2/2m+\phi-m\omega^2r^2/2)}/z=\frac{N}{\pi L}\frac{\exp\frac{m\omega^2}{2kT}r^2}{\frac{2kT}{m\omega^2}\left(\exp\frac{m\omega^2a^2}{2kT}-1\right)}(r<a)$$

式中 N 为气体粒子数.

8.38 一个半径为 R、长度为 L 的离心器(图 8.6),其中含有 N 个质量为 M 的分子,绕其轴以角速度 ω 转动. 忽略引力的影响,并假定旋转的时间足以使粒子达到了平衡. 作为向径 R 的函数求粒子数密度分布.

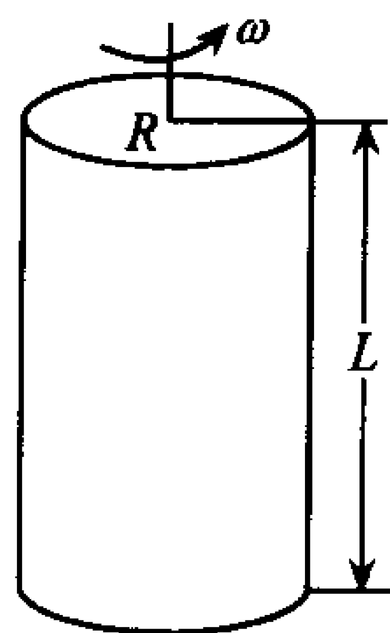


图 8.6

解 在静止系统 S 内,能量 $E(r)$ 与向径无关. 在旋转系统 S' 中静止的粒子的能量为

$$E(r)=\frac{1}{2}I\omega^2=\frac{1}{2}Mr^2\omega^2$$

转动的效果相当于在 S 系统中加入一个外场

$$U(r)=-\frac{1}{2}Mr^2\omega^2$$

利用粒子数密度的玻尔兹曼分布,有

$$n(r)=A\exp\left(-\frac{U(r)}{kT}\right)=A\exp\left(\frac{M\omega^2r^2}{2kT}\right)$$

其中,A 为归一化因子,由 $\int n(r)\mathrm{d}V=N$ 确定. 我们可得

$$A=\frac{NQ}{\pi L[\mathrm{e}^{QR^2}-1]},\quad Q=\frac{M\omega^2}{2kT}$$

最后有

$$n(r)=\frac{NM\omega^2}{2\pi kTL}\frac{\exp\left(\frac{M\omega^2r^2}{2kT}\right)}{\exp\left(\frac{M\omega^2R^2}{2kT}\right)-1}$$

8.39 经典气体的运动学性质. 容器盛有分子量为 M 的气体,其温度为 T. 求

(1) 分子最概然速率;

(2) 分子的平均速率;

(3) 分子的平均速度.

解 麦克斯韦速度分布为

$$\mathrm{d}\omega=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp[-mv^2/2kT]\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$$

(1) 取 $f(v)=v^2\exp(-mv^2/2kT)$，由$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}f(v)=0$，得最概然速率 $v_{\mathrm{m}}=(2kT/m)^{1/2}$.

(2) 平均速率 $\bar{v} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^{\infty} vf(v)\mathrm{d}v = (8kT/\pi m)^{1/2}$

(3) $\bar{v}_x = (m/2\pi kT)^{3/2}\iiint_{-\infty}^{\infty}\exp[-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT]v_x\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z = 0$

同样有 $\bar{v}_y=\bar{v}_z=0$. 这样，平均速度$\bar{\boldsymbol{v}}=0$.

8.40 壁碰撞．用密度和原子的平均速率表示处于热平衡的经典气体的壁碰撞率(即每秒撞击壁上单位面积的原子数).

解 不妨设 z 轴垂直指向壁内．壁碰撞率为

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}v_x\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}v_y\int_0^{\infty}v_z f\mathrm{d}v_z$$

其中

$$f = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)\right]$$

n 为粒子数密度．积分后得

$$\Gamma = \frac{1}{4}n\bar{v}$$

其中，$\bar{v}$ 为平均速率，$\bar{v}=(8kT/\pi m)^{1/2}$.

8.41 (1) 考虑热气体发射和吸收可见光．给出由于多普勒展宽而使谱线偏离中心频率 ν_0 的分布．设气体为理想气体，分子质量为 M，温度为 T. 考虑一个充满氩气的容器，压强为 10 乇，温度为 200℃. 再引入少量钠蒸气．已知钠的吸收谱线为 5896 Å．估计：

(2) 此谱线多普勒展宽的量级．

(3) 此谱线由于碰撞展宽的量级．设钠原子数很少，在计算中根据需要作出合适的近似．把结果用 Å 为单位表示出来．钠原子量为 23.

解 (1) 沿 z 方向进行观察．由麦克斯韦-玻尔兹曼分布律知 v_z 的分布函数为

$$\mathrm{d}P = \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{1/2}\mathrm{e}^{-Mv_z^2/2kT}\mathrm{d}v_z$$

由多普勒频移，频率为

$$\nu = \nu_0\left(1+\frac{v_z}{c}\right)$$

式中，c 为光速，故

$$v_z = c\left(\frac{\nu-\nu_0}{\nu_0}\right)$$

所以

$$\mathrm{d}P = \frac{1}{\nu_0}\left(\frac{Mc^2}{2\pi kT}\right)^{1/2}\mathrm{e}^{-\frac{Mc^2}{2kT}\left(\frac{\nu-\nu_0}{\nu_0}\right)^2}\mathrm{d}\nu$$

(2) 由(1)知多普勒展宽的量级为

$$\Delta\nu \approx \sqrt{\frac{kT}{Mc^2}}\nu_0$$

$$\Delta\lambda \approx \sqrt{\frac{kT}{Mc^2}}\lambda_0 = \sqrt{\frac{kT}{M}}\frac{1}{c}\lambda_0 = \sqrt{\frac{8.3\times473}{40\times10^{-3}}}\frac{\lambda_0}{3\times10^8}$$

$$\approx 1.04\times10^{-6}\lambda_0 = 1.04\times10^{-6}\times5896\,\text{Å} = 6.13\times10^{-3}\,\text{Å}$$

(3) 对碰撞展宽，

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{\tau}$$

其中，τ 为两次碰撞间的平均自由时间(钠原子)，$\tau=\dfrac{\Lambda}{v}$，v 为平均速率(钠原子)，Λ 为平均自由程(钠原子)，$\Lambda=\dfrac{1}{n\sigma}$，$n$ 为氩分子的粒子数密度，σ 为散射截面．

$$\sigma = \pi r^2 = \pi\cdot(10^{-8}\text{cm})^2 \approx 3\times10^{-20}\text{m}^2$$

设 N_A 为阿伏伽德罗常数，则

$$n=\frac{p}{RT}\times N_A = \frac{1.01\times10^5\times10/760}{8.3\times473}\times6.02\times10^{23} = 2.04\times10^{23}(\text{m}^{-3})$$

$$\Lambda \approx 1.7\times10^{-4}\text{m}$$

$$v\approx\sqrt{\frac{kT}{M}} = \left(\frac{8.3\times473}{23\times10^{-3}}\right)^{1/2} \approx 413(\text{m/s})$$

这样

$$\tau\approx4\times10^{-7}\text{s}$$

因此

$$\Delta\lambda=\frac{\lambda}{\nu}\Delta\nu=\frac{\lambda^2}{c\tau}\approx3\times10^{-5}\,\text{Å}$$

二、近独立带电粒子、磁性分子、极性分子体系

8.42　在真空管中，炽热灯丝产生一个温度为 T，粒子数密度为 n 的电子气体．电子气体经一截面积为 A 的小孔形成的电子流，进入一电势为 U 的减速电场．试求在单位时间内能穿过减速电场的电子数．

解　设小孔线度小于电子气体的平均自由程，因而可以认为电子气体始终处于平衡态．按麦克斯韦速度分布，在单位速度间隔和单位体积元内，速度为$\boldsymbol{v}$ 的电子数为

$$f(\boldsymbol{v}) = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \tag{1}$$

式中，n 为电子数密度，v 为电子速率．设减速电场在 x 方向，则只有能量 $mv_x^2/2>eU$ 的电子能穿过电势为 U 的减速电场．这样，令 $mv_{x0}^2/2=eU$，则在单位时间内，能穿过减速电场的电子数为

$$\begin{aligned}\frac{\text{d}N}{\text{d}t} &= A\int_{v_{x0}}^{\infty}v_x\text{d}v_x\int_{-\infty}^{\infty}\text{d}v_y\int_{-\infty}^{\infty}\text{d}v_z f(\boldsymbol{v}) = nA\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_{v_{x0}}^{\infty}v_x\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right)\text{d}v_x \\ &= nA\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{mv_{x0}^2}{2kT}\right) = \frac{1}{4}nA\bar{v}\exp\left(-\frac{eU}{kT}\right)\end{aligned} \tag{2}$$

式中，$\bar{v}=\sqrt{8kT/\pi m}$是电子气体的平均速率．

8.43　一表面的温度为800℃．当钠原子从该表面蒸发时，表面外的钠正离子数为钠原子数的一百倍．当氯原子从同一表面蒸发时，表面外的氯原子数是氯负离子数的一百万倍．Na 的电离势 $\Phi=5.1\text{V}$．求氯的电子亲和势．

解　一个电子离开钠原子进入金属时，其能量增加量为 $e\Phi-W$，这里 Φ 是 Na 的电离势，W 是金属的功函数．这样，钠正离子的能量比钠原子的能量高 $e\Phi-W$．气体分子遵守按能量分布的玻尔兹曼分布律，我们有

$$\frac{N(\text{Na}^+)}{N(\text{Na})}=\exp\left(\frac{W-e\Phi}{kT}\right)=10^2 \tag{1}$$

式中，$N(\text{Na}^+)$和 $N(\text{Na})$分别为钠正离子数与钠原子数．一个电子离开金属并与中性氯原子结合而形成氯负离子时，其能量增加量为 $W-eV$，V 是氯的电子亲和势．这样，氯负离子的能量比氯原子的能量高 $W-eV$，因而

$$\frac{N(\text{Cl}^-)}{N(\text{Cl})}=\exp\left(\frac{eV-W}{kT}\right)=10^{-6} \tag{2}$$

式中，$N(\text{Cl}^-)$和 $N(\text{Cl})$分别为氯负离子数及氯原子数．由式(1)、(2)可得

$$\exp\left[\frac{e(V-\Phi)}{kT}\right]=10^{-4} \tag{3}$$

或者

$$e(V-\Phi)=-9.2kT \tag{4}$$

把 $\Phi=5.1\text{V}$，$T=1073\text{K}$，$1\text{eV}=1.60\times10^{-19}\text{J}=1.16\times10^4k\text{K}$，$k=1.38\times10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$等代入式(4)，我们得到氯的电子亲和势

$$V=4.25\text{V} \tag{5}$$

8.44　热等离子体的所有原子都可以被看作已完全电离．虽然存在库仑相互作用，离子间有长程力，但在宏观上等离子体是电中性的．这暗示库仑相互作用被屏蔽，它变为短程力．试作适当近似，估计这个短程力的力程．

解　在整体上，等离子体是电中性的，但密度有局部涨落．设 $\Phi(r)$是在一个特定离子的邻域内的电势．在这个势场中，一个具有电荷 e 的离子的能量为 $e\Phi(r)$．因此，遵照粒子数按能量的玻尔兹曼分布，这个离子附近的粒子数密度为

$$n(r)=n\exp\left(-\frac{e\Phi(r)}{kT}\right) \tag{1}$$

式中，n 是等离子体的平均粒子数密度．随着温度 T 的增加，这种势能的影响会逐渐消失．电势 $\Phi(r)$决定于电荷分布，这由 Poisson 方程给出：

$$\nabla^2\Phi(r)=-4\pi\sum_j e_jn_j(r) \tag{2}$$

式中，j 为粒子的编号．按照假定，等离子体很热，$e\Phi(r)/kT$ 为小量．因此，可以把式(1)改写为

$$n_j(r)=n_j\left(1-\frac{e_j\Phi(r)}{kT}\right) \tag{3}$$

因为 $\sum_j e_jn_j=0$，把式(3)代入式(2)，我们得到亥姆霍兹方程：

$$\nabla^2\Phi(r)=k_e^2\Phi(r) \tag{4}$$

式中，$k_e=\sqrt{4\pi\sum_j n_j e_j^2/kT}$. 此式的解为

$$\phi(r)=\frac{e_{\text{ion}}}{r}\exp(-k_e r) \tag{5}$$

式中，e_{ion}为离子的平均电荷．式(5)表明，电磁相互作用被限制在半径(德拜-休克尔半径)为$r_D=1/k_e$的球内，$r_D\propto\sqrt{T}$为短程力的力程．

8.45 氯化钾($^{39}K^{35}Cl$)是无色透明的离子晶体，密度$\rho=2.0g/cm^3$：

(1) 计算该固体中K^+与Cl^-的最近邻距离；

(2) 基于给定的光学性质，导出价带与导带间能隙的下限；

(3) 给出固体KCl的比热容c与温度T的关系；

(4) 简短讨论这个固体的磁学性质(例如顺磁性、逆磁性、铁磁性等).

解 (1) 氯化钾$^{39}K^{35}Cl$晶体的密度$\rho=2.0g/cm^3$，分子质量$m=(39+35)\times1.67\times10^{-27}kg$，因此分子数密度$n=\rho/m=1.62\times10^{22}cm^{-3}$. 因而，$K^+$与$Cl^-$的最近邻距离为

$$l=\frac{\sqrt{3}}{2}n^{-1/3}=3.4\times10^{-8}\text{cm}=3.4\text{Å} \tag{1}$$

(2) 氯化钾无色透明，意味着可见光子的能量不足以使电子从价带跳入导带．令λ为可见光的最短波长，$\lambda=4000$Å，则价带与导带间能隙的下限为

$$E_d=h\nu=hc/\lambda=4.97\times10^{-19}\text{J}=3.1\text{eV} \tag{2}$$

式中，普朗克常数$h=6.63\times10^{-34}J\cdot s$，光速$c=3\times10^8m/s$，$1eV=1.60\times10^{-19}J$.

(3) 按德拜理论，在高温，晶体离子振动对能量的贡献与温度的一次方成正比，这时，固体KCl的比热容与温度无关；在低温，晶体离子振动对能量的贡献与温度的四次方成正比，这时，固体KCl的比热容c与温度T的三次方成正比：

$$c=\alpha T^3 \tag{3}$$

式中，α是一个比例常数．

(4) 钾离子K^+、氯离子Cl^-及氯化钾分子KCl都没有固有磁矩．因此，它们均只有逆磁性，没有顺磁性，没有铁磁性．钾离子K^+的磁化率为$-14.6\times10^{-6}cm^3/mol$，氯离子$Cl^-$的磁化率为$-24.2\times10^{-6}cm^3/mol$.

8.46 一物质由N个独立的顺磁粒子构成，每个粒子具有磁矩μ_m，自旋量子数为1/2. 该物质在外磁场H中，粒子遵守玻尔兹曼统计．

(1) 试导出总磁矩M的平均值$\overline{M}$的表达式，讨论$\overline{M}$与温度T的关系；

(2) 已知$N=10^3$，$\mu_m H/kT=0.1$，$M=0$的概率是多少?

解 (1) 物质由N个独立的顺磁粒子构成，每个粒子具有磁矩μ_m，自旋量子数为1/2. 在外磁场H中，粒子的磁矩取向与外磁场平行时，粒子能量为$-\mu_m H$；粒子的磁矩取向与外磁场反平行时，粒子能量为$\mu_m H$. 粒子遵守玻尔兹曼统计，因此总磁矩的平均值为

$$\overline{M}=\frac{N\mu_m}{z}\left[\exp\left(\frac{\mu_m H}{kT}\right)-\exp\left(-\frac{\mu_m H}{kT}\right)\right]=\frac{2N\mu_m}{z}\sinh\left(\frac{\mu_m H}{kT}\right) \tag{1}$$

式中，z为单粒子配分函数：

$$z=\exp\left(\frac{\mu_m H}{kT}\right)+\exp\left(-\frac{\mu_m H}{kT}\right)=2\cosh\left(\frac{\mu_m H}{kT}\right) \tag{2}$$

由式(1)和(2),我们可得总磁矩的平均值为

$$\overline{M} = N\mu_m \tanh\left(\frac{\mu_m H}{kT}\right) \tag{3}$$

(2) 按照等概率原理,当体系处在热力学平衡态时,它的各微观量子态等概率出现.当 $M=0$ 时,磁矩取向与外磁场平行及反平行的粒子数 N_1 和 N_2 彼此相等,它们都等于 $N/2$. 因而,$M=0$ 的概率为

$$P = \frac{N!}{(N/2)!\cdot(N/2)!}\left[\frac{\exp(\mu_m H/kT)}{z}\right]^{N/2}\cdot\left[\frac{\exp(-\mu_m H/kT)}{z}\right]^{N/2} = \frac{N!}{[(N/2)!]^2}z^{-N} \tag{4}$$

式中,z 为单粒子配分函数. 把所给数据代入式(2),可得 $z=2.010$. 因为,$N=1000\gg1$,利用 Stirling 公式,可得 $M=0$ 的概率为

$$P = (2/z)^N = 6.82\times10^{-3} \tag{5}$$

式中,$2/z=0.995$. 若 $N=10000$,则 $P=0.995^{10000}=2.18\times10^{-22}$. $M=0$ 的概率 P 随着粒子数 N 的增加而急剧减小. 如果 $N>1000$,则 $P\approx0$.

8.47 一顺磁固体由 N 个自旋量子数为 s 的粒子组成,粒子在格点上固定不动. 试求

(1) 配分函数;

(2) 内能;

(3) 比热容;

(4) 熵;

(5)磁矩.

解 (1) 顺磁固体由 N 个自旋量子数为 s 的粒子组成,粒子的磁矩为 $\boldsymbol{\mu}=-2\mu_B\boldsymbol{s}$,式中 $\mu_B=e\hbar/2mc$ 是 Bohr 磁子,$\boldsymbol{s}$ 为自旋角动量. 或者,粒子的磁矩 $\mu_j=-2j\mu_B$, $-s\leqslant j\leqslant s$. 粒子的能量为 $\epsilon_j=-\mu_j H=2j\mu_B H$. 这样,单粒子配分函数为

$$z = \sum_{j=-s}^{s}\exp(-\beta\epsilon_j) = \sum_{j=-s}^{s}\exp(-2jx) = \frac{\sinh[(2s+1)x]}{\sinh x} \tag{1}$$

式中,$x=\beta\mu_B H$, $\beta=1/kT$.

(2) 利用式(1),我们可得顺磁体的内能为

$$U=-N\frac{\partial \ln z}{\partial\beta} = N\mu_B H\{\coth x-(2s+1)\coth[(2s+1)x]\} \tag{2}$$

(3) 利用式(2),我们可得顺磁固体的比热容为

$$c=\frac{\partial U}{\partial T} = Nkx^2\{\mathrm{csch}^2 x-(2s+1)^2\mathrm{csch}^2[(2s+1)x]\} \tag{3}$$

(4) 利用式(1),我们可得顺磁固体的熵为

$$\begin{aligned} S &= Nk\left[\ln z-\beta\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}\right] \\ &= Nk\{\ln\sinh[(2s+1)x]-\ln\sinh x+x\coth x-(2s+1)x\coth[(2s+1)x]\} \end{aligned} \tag{4}$$

(5) 利用式(1),我们可得顺磁固体的平均磁矩为

$$\overline{M}=N\sum_{j=-s}^{s}P_j\mu_j=-\frac{2N\mu_B}{z}\sum_{j=-s}^{s}j\exp(-2jx)$$
$$=N\mu_B\frac{\partial\ln z}{\partial x}=\frac{N}{\beta}\left(\frac{\partial\ln z}{\partial H}\right)_\beta=\frac{N}{H}\left(\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}\right)_H \tag{5}$$
$$=N\mu_B\{(2s+1)\coth[(2s+1)x]-\coth x\}$$

8.48　永磁偶极子具有磁矩μ_m. 试在下列两种情况下,导出永磁偶极子在稀薄溶液中的磁化率的表达式:

(1) 磁矩对弱磁场可以任意取向;

(2) 磁矩对弱磁场仅能有两个取向.

解　(1) 永磁偶极子具有磁矩μ_m,磁矩对弱磁场可以任意取向. 假定θ为磁矩μ_m与磁场$\boldsymbol{H}$的夹角,则磁矩的能量为$\varepsilon=-\mu_m H\cos\theta$. 因此,按照玻尔兹曼分布,磁矩$\mu_m$取向的概率具有以磁场$\boldsymbol{H}$的方向为轴的对称性;在与磁场$\boldsymbol{H}$正交的方向上,平均磁矩的分量为零. 这样,按照玻尔兹曼分布,在热力学平衡态,一个永磁偶极子的平均磁矩为

$$\overline{\mu_m\cos\theta}=\frac{\int_0^\pi\mu_m\cos\theta\sin\theta\exp\left(\frac{\mu_m H\cos\theta}{kT}\right)\mathrm{d}\theta}{\int_0^\pi\sin\theta\exp\left(\frac{\mu_m H\cos\theta}{kT}\right)\mathrm{d}\theta}=\mu_m\left[\coth\left(\frac{\mu_m H}{kT}\right)-\frac{kT}{\mu_m H}\right]\approx\frac{\mu_m^2 H}{3kT} \tag{1}$$

式中,我们在最后利用了弱场条件$x=\mu_m H/kT\ll 1$,$\coth x\approx x^{-1}+x/3$. 由式(1),我们可得经典永磁偶极子在稀薄溶液中的磁化率为

$$\chi_{mC}=\frac{\mu_m^2}{3kT} \tag{2}$$

(2) 永磁偶极子具有磁矩μ_m,磁矩对弱磁场仅能有平行与反平行两个取向. 这时,按照玻尔兹曼分布,在热力学平衡态,一个永磁偶极子的平均磁矩为

$$\overline{\mu_m}=\frac{\mu_m\left[\exp\left(\frac{\mu_m H}{kT}\right)-\exp\left(-\frac{\mu_m H}{kT}\right)\right]}{\exp\left(\frac{\mu_m H}{kT}\right)+\exp\left(-\frac{\mu_m H}{kT}\right)}\approx\frac{\mu_m^2 H}{kT} \tag{3}$$

式中,我们在最后也利用了弱场条件$x=\mu_m H/kT\ll 1$,$\exp(x)\approx 1+x$. 由式(3),我们可得量子永磁偶极子在稀薄溶液中的磁化率为

$$\chi_{mQ}=\frac{\mu_m^2}{kT} \tag{4}$$

比较式(2)与(4),可以看出,量子磁化率χ_{mQ}比经典磁化率χ_{mC}大,$\chi_{mQ}=3\chi_{mC}$.

8.49　设下列反应$H\leftrightarrows p+e$在$T=4000K$时达到平衡. 各组分密度很小,可作非简并处理,整个系统呈电中性.

(1) 用粒子数密度[H]、[e]、[p]写出每种气体的化学势. 为方便起见,只考虑氢原子的基态而不必计及其他束缚态能级. 检验这一假设;

(2) 给出平衡条件,并计算[e](表示成[H]和温度T的函数);

(3) 在$T=4000K$时,估计气体有一半被电离时的离子密度.

解　(1) 对于无自旋理想气体,由玻尔兹曼分布,有

$$n=e^{\mu/kT}\cdot(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$$

质子和电子均有(1/2)自旋,故

$$[p] = 2(2\pi m_p kT/h^2)^{3/2} e^{\mu_p/kT}$$

$$[e] = 2(2\pi m_e kT/h^2)^{3/2} e^{\mu_e/kT}$$

对氢原子,p、e 可以构成四种自旋组态,同时考虑到电离能 E_d,有

$$[H] = 4(2\pi m_H kT/h^2)^{3/2} e^{E_d/kT} e^{\mu_H/kT}$$

以上即由隐式表示了 μ_p、μ_e、μ_H 与粒子数密度的关系.

(2) 平衡条件为 $\mu_H=\mu_e+\mu_p$. 考虑到 $M_H \approx m_p$ 及[e]=[p],可得

$$[e] = \sqrt{[H]} \cdot (2\pi m_e kT/h^2)^{3/4} \cdot e^{-E_d/2kT}$$

(3) 当有一半分子电离时,即

$$[e] = [p] = [H] = n$$

有

$$n=(2\pi m_e kT/h^2)^{3/2} e^{-E_d/kT}=3.3\times 10^{16}\,\mathrm{m}^{-3}$$

8.50 一块金属可以看成一个电子源,其逸出功为 $W=$ 4eV. 我们只考虑 H 的基态(最多可以占据两个电子),基态电子的离解能是 $\varepsilon_1=13.6$eV,电子亲合势是 $\varepsilon_2=0.6$eV,当氢原子和金属在 $T=300$K 达到热平衡时,求在金属附近找到 H^+、H^0、H^- 的概率. 只要给出一位有效数字,若发现 H^0、H^- 的概率相等,逸出功应为多少?

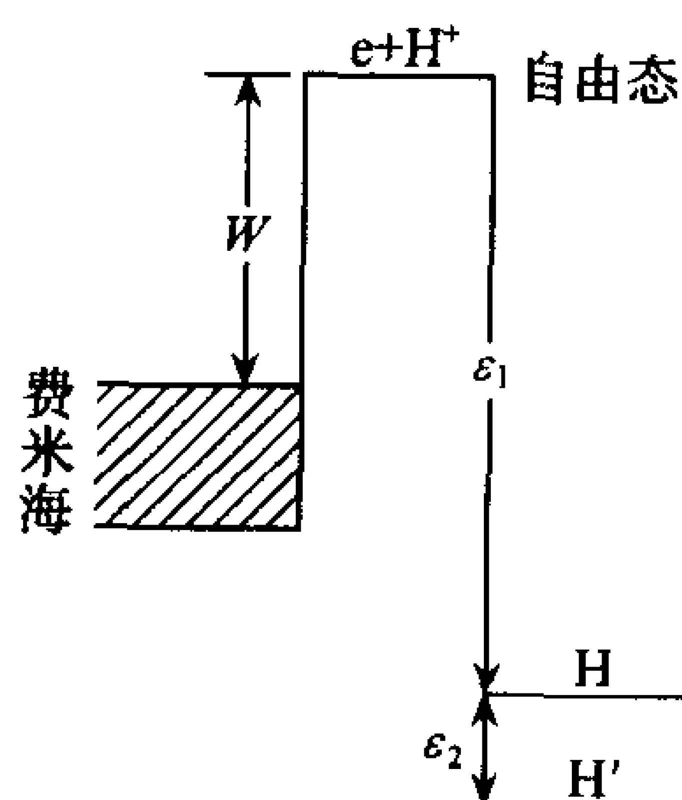


图 8.7

解 图 8.7. 今有 $e+H^+ \leftrightarrows H$, $e+H \leftrightarrows H^-$,电子气的化学势为 $\mu_e=-W$. 由经典统计不难求出电子及氢正离子的浓度分别为

$$[e] = 2e^{\mu_e/kT}\left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$[H^+] = 2e^{\mu_{H^+}/kT}\left(\frac{2\pi m_p kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

其中,2 表示内部自旋自由度. 对于氢原子,电子自旋和质子自旋共有 4 个可能自旋态,所以氢原子浓度为

$$[H^0] = 4e^{\mu_{H^0}/kT}\left(\frac{2\pi m_p kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{\varepsilon_1/kT}$$

对于 H^-,两电子都在基态,空间波函数对粒子交换是对称的,其自旋必定是总自旋为 0 的单态. 于是 H^- 的自旋自由度只有核的二个自旋态,氢负离子的浓度为

$$[H^-] = 2e^{\mu_{H^-}/kT}\left(\frac{2\pi m_p kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{kT}\right)$$

化学平衡条件为

$$\mu_{H^0} = \mu_e + \mu_{H^+}$$

$$\mu_{H^-} = \mu_e + \mu_{H^0}$$

于是得

$$\frac{[H^0]}{[H^+]} = 2\exp\frac{\mu_e+\varepsilon_1}{kT}$$

$$\frac{[\mathrm{H}^-]}{[\mathrm{H}^0]} = \frac{1}{2}\exp\frac{\mu_\mathrm{e} + \varepsilon_2}{kT}$$

于是发现 H^+,H^0,H^- 的相对概率为

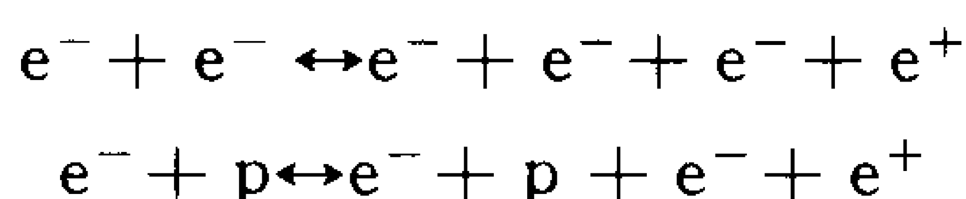
$$P_{\mathrm{H}^+} : P_{\mathrm{H}^0} : P_{\mathrm{H}^-} = [\mathrm{H}^+] : [\mathrm{H}^0] : [\mathrm{H}^-]$$

$$= 1 : 2\exp\frac{\mu_\mathrm{e} + \varepsilon_1}{kT} : \exp\frac{2\mu_\mathrm{e} + \varepsilon_1 + \varepsilon_2}{kT} = 1 : 2\mathrm{e}^{371} : \mathrm{e}^{240}$$

若 $P_{\mathrm{H}^0} = P_{\mathrm{H}^-}$,即$[\mathrm{H}^0]=[\mathrm{H}^-]$,有

$$W = -\mu_\mathrm{e} = \varepsilon_2 - kT\ln 2 \approx \varepsilon_2 = 0.6\mathrm{eV}$$

8.51　设中性的氢气被加热到高温 T,在此高温下氢原子被完全离解,但仍有 $kT/m_\mathrm{e}c^2 \ll 1$(m_e 为电子的静质量). 该气体中存在下列反应:



$$\mathrm{e}^- + \mathrm{e}^- \leftrightarrow \mathrm{e}^- + \mathrm{e}^- + \mathrm{e}^- + \mathrm{e}^+$$

$$\mathrm{e}^- + \mathrm{p} \leftrightarrow \mathrm{e}^- + \mathrm{p} + \mathrm{e}^- + \mathrm{e}^+$$

这样产生了一定量的正电子. 不必考虑反应的细节,只要知道它们能改变 e^-、e^+的数目就可以了,当然电荷是守恒的. 设质子密度为 $10^{10}/\mathrm{cm}^3$,求正、负电子的化学势;求正电子数密度分别为 $n_+ = 1/\mathrm{cm}^3$ 和 $n_+ = 10^{10}/\mathrm{cm}^3$ 时的温度.

解　在 $kT/m_\mathrm{e}c^2 \ll 1$ 的条件下,核反应可忽略. 由电荷守恒有 $n_- = n_\mathrm{p} + n_+$,其中 n_-与n_+分别为电子及正电子的数密度,n_p 为质子的数密度. 对非相对论和非简并的情况,

$$n_- = 2\left(\frac{2\pi m_\mathrm{e}kT}{h^2}\right)^{3/2}\exp\left(\frac{\mu_- - m_\mathrm{e}c^2}{kT}\right)$$

$$n_+ = 2\left(\frac{2\pi m_\mathrm{e}kT}{h^2}\right)^{3/2}\exp\left(\frac{\mu_+ - m_\mathrm{e}c^2}{kT}\right)$$

其中,μ_-,μ_+分别为电子、正电子的化学势. 由化学平衡条件有 $\mu_- = -\mu_+ = \mu$,故

$$n_+/n_- = \exp(-2\mu/kT)$$

当 $n_+ = 1/\mathrm{cm}^3$ 时,$n_- \approx n_\mathrm{p} = 10^{10}/\mathrm{cm}^3$,因此,$\exp(\mu/kT) = 10^5$,$\mu/kT \approx 11.5$,代入 n_-式可得 $T \approx 1.2\times10^8\mathrm{K}$,故 $\mu \approx 1.6\times10^{-7}\mathrm{erg}$. 当 $n_+ = 10^{10}/\mathrm{cm}^3$,$\exp(\mu/kT) = \sqrt{2}$,$\mu/kT \approx 0.4$,代入 n_+式可得 $T \approx 1.5\times10^8\mathrm{K}$,$\mu \approx 8.4\times10^{-9}\mathrm{erg}$.

8.52　考虑一磁场中由可区分的自旋为$\frac{1}{2}$的原子构成的刚性晶格. 自旋相对于磁场有朝上(↑)和朝下(↓)两个态,分别对应能量为$-\mu_0H$ 和$+\mu_0H$. 此系统的温度为 T,求

(1) 此系统的正则配分函数 Z;

(2) 此系统的总磁矩 $M = \mu_0(N_+ - N_-)$;

(3) 此系统的熵.

解　(1) 单粒子配分函数为

$$z = \mathrm{e}^{\mu_0H/kT} + \mathrm{e}^{-\mu_0H/kT}$$

系统的配分函数

$$Z = z^N$$

(2) 总磁矩

$$M = \mu_0(N_+ - N_-) = NkT\frac{\partial}{\partial H}\ln z = N\mu_0\frac{\mathrm{e}^{\mu H/kT} - \mathrm{e}^{-\mu H/kT}}{\mathrm{e}^{\mu H/kT} + \mathrm{e}^{-\mu H/kT}} = N\mu_0\tanh(\mu_0H/kT)$$

（3）系统的熵

$$S=Nk\left(\ln z-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z\right)$$

$$=Nk\left\{\ln z+\ln\left[\cosh\left(\frac{\mu_0H}{kT}\right)\right]-\frac{\mu_0H}{kT}\tanh\left(\frac{\mu_0H}{kT}\right)\right\},\beta=\frac{1}{kT}$$

8.53　顺磁系统由 N 个磁偶极子组成，每个磁偶极子磁矩为 μ. 当系统在均匀外场 H 中在温度 T 达到平衡时，用经典统计求

（1）系统的诱导磁距；

（2）给定 H 时的比热容.

解　（1）每个偶极子的平均磁矩为

$$\bar{\mu}=\frac{\int\mu\cos\theta e^{\mu H\cos\theta/kT}d\Omega}{\int e^{\mu H\cos\theta/kT}d\Omega}=\mu\frac{\int_\theta^\pi\cos\theta e^{\mu H\cos\theta/kT}\sin\theta d\theta}{\int_\theta^\pi e^{\mu H\cos\theta/kT}\sin\theta d\theta}=\mu\left[\coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right)-\frac{kT}{\mu H}\right]$$

故整个系统的诱导磁矩为

$$M=N\mu\left[\coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right)-\frac{kT}{\mu H}\right]$$

（2）比热容

$$c=\frac{\partial U}{\partial T}=-H\frac{\partial M}{\partial T}=Nk\left[1-\left(\frac{\mu H}{kT}\right)^2\operatorname{csch}^2\left(\frac{\mu H}{kT}\right)\right]$$

8.54　自旋为$\frac{1}{2}$，密度为 n 的原子组成的气体，每个原子固有磁矩为 μ，略去原子间的作用. 设体系服从经典统计：

（1）绝对温度为 T 时找到一个原子的磁矩$\boldsymbol{\mu}$与外加磁场 $\boldsymbol{H}$ 平行的概率（密度）是多少？$\boldsymbol{\mu}$ 反平行 $\boldsymbol{H}$ 呢？

（2）求高温及低温极限下气体的平均磁化强度；

（3）求磁化率 $\chi(\mu)$.

解　（1）每个原子与外磁场的相互作用能 $\varepsilon=-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{H}$. 由经典玻尔兹曼分布，单位体积内，在方向$(\theta,\varphi)$、立体角元 $d\Omega$ 中的原子数为

$$ge^{-\beta\varepsilon}d\Omega=ge^{\mu H\cos\theta/kT}d\Omega$$

其中 θ 为$\boldsymbol{\mu}$ 的 $\boldsymbol{H}$ 的夹角，g 为归一化因子. 由

$$2\pi g\int_0^\pi e^{-\beta\varepsilon}\sin\theta d\theta=n$$

求得

$$g=\frac{n\mu H}{4\pi kT\sinh\frac{\mu H}{kT}}$$

故找到一个原子，其磁矩与 $\boldsymbol{H}$ 平行的概率密度为

$$\frac{g}{n}e^{\mu H/kT}=\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\mu H}{kT}\right)e^{\mu H/kT}/\sinh\left(\frac{\mu H}{kT}\right)$$

找到磁矩与 H 反平行的原子的概率密度为

$$\frac{g}{n}\mathrm{e}^{-\mu H/kT}=\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\mu H}{kT}\right)\mathrm{e}^{-\mu H/kT}/\sinh\left(\frac{\mu H}{kT}\right)$$

（2）气体在温度 T 时的平均磁化强度

$$\overline{M}=2\pi g\int_0^{\pi}\mathrm{e}^{\mu H\cos\theta/kT}\mu\cos\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta=n\mu\left[\coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right)-\frac{kT}{\mu H}\right]$$

高温极限下，有$\frac{\mu H}{kT}\ll1$. 令$\frac{\mu H}{kT}=x$，则

$$\coth x-\frac{1}{x}=\frac{1}{x}\left(1+\frac{x^2}{3}-\frac{x^4}{45}+\cdots\right)-\frac{1}{x}\approx\frac{1}{3}x$$

于是可得

$$\overline{M}\approx\frac{n\mu^2}{3kT}H$$

又在低温极限下，$x\gg1$，$\coth x-\frac{1}{x}\approx1$，故 $\overline{M}\approx n\mu$.

（3）磁化率　　$\chi(\mu)=\frac{\overline{M}}{H}\approx\begin{cases}n\mu^2/3kT, & \text{高温下}\\ \infty, & \text{低温下}\end{cases}$

低温极限下有自发磁矩．

8.55　N 个独立粒子构成的材料，置于弱外磁场 $\boldsymbol{H}$ 中．每个粒子可具有沿着磁场方向的磁矩 $m\mu$，其中 $m=J,J-1,\cdots,-J+1,-J$，J 为整数，μ 为常数，体系的温度为 T.

（1）求出这个体系的配分函数；

（2）计算这个材料的平均磁化强度 $\overline{M}$；

（3）求出高温极限下的 $\overline{M}$ 的渐近形式．

解　（1）单粒子配分函数

$$z=\sum_{m=-J}^{J}\mathrm{e}^{m\mu H/kT}=\sinh\left[\left(J+\frac{1}{2}\right)\mu H/kT\right]/\sinh\left(\frac{1}{2}\mu H/kT\right)$$

（2）$\overline{M}=-\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T=NkT\left(\frac{\partial}{\partial H}\ln z\right)_T=\frac{N\mu}{2}\left[(2J+1)\coth\frac{(2J+1)\mu H}{2kT}-\coth\frac{\mu H}{2kT}\right]$

（3）当 $kT\gg\mu H$，利用 $\coth x\approx\frac{1}{x}\left(1+\frac{x^2}{3}\right)$，$x\ll1$，可得

$$\overline{M}\approx\frac{1}{3}NJ(J+1)\frac{\mu^2H}{kT}$$

8.56　一理想气体分子由两原子组成，原子质量为 m，相距为 d（d 为常数）. 两原子分别带电 $\pm q$，整个气体置于场强为 ε 的外场中，求每个分子的极化率和比热容，忽略量子效应．指出后一个假设的适用条件．

解　设分子电偶极矩和外场交角为 θ，则只考虑分子取向时的能量为

$$E=-E_0\cos\theta,\quad E_0=dq\varepsilon$$

故平均偶极矩为

$$\bar{p}=\frac{\int dq\cos\theta\mathrm{e}^{E_0\cos\theta/kT}\mathrm{d}\Omega}{\int\mathrm{e}^{E_0\cos\theta/kT}\mathrm{d}\Omega}=dq\frac{\int_0^{\pi}\cos\theta\mathrm{e}^{E_0\cos\theta/kT}\sin\theta\mathrm{d}\theta}{\int_0^{\pi}\mathrm{e}^{E_0\cos\theta/kT}\sin\theta\mathrm{d}\theta}=dq\left[\coth\left(\frac{E_0}{kT}\right)-\frac{kT}{E_0}\right]$$

极化率为

$$\chi = \frac{\partial \bar{p}}{\partial \varepsilon} = \frac{dq}{\varepsilon} \cdot \frac{kT}{E_0}\left[1 - \frac{\left(\frac{E_0}{kT}\right)^2}{\sinh^2\left(\frac{E_0}{kT}\right)}\right]$$

每个分子的平均能量 $\bar{E} = -\bar{p}\varepsilon$，比热容为

$$c = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = k\left[1 - \frac{\left(\frac{E_0}{kT}\right)^2}{\sinh^2\left(\frac{E_0}{kT}\right)}\right]$$

近似条件：转动能级的量子化可以忽略，即 $kT \gg \frac{\hbar^2}{md^2}$.

8.57　极化物质（例如 HCl，H_2O 等）对外加电场的响应可用赋予每个分子大小为 p 的永久性电偶极矩的经典模型描述：

（1）写出在均匀电场 E 中温度为 T、单位体积分子数为 n 的稀薄系统的平均极化强度（单位体积的偶极矩）的一般表达式；

（2）简单计算高温（$kT \gg pE$）下，平均极化强度 $\bar{p}$ 的近似结果．

解　（1）电极化能量 $u_e = -\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{E} = -pE\cos\theta$，单粒子配分函数为

$$z \approx \int_0^\pi e^{pE\cos\theta/kT} \sin\theta d\theta = \frac{2kT}{pE} \sinh\left(\frac{pE}{kT}\right)$$

平均极化强度

$$\bar{p} = -\left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_{V,T,N} = nkT\frac{\partial \ln z}{\partial E} = -\frac{nkT}{E} + np\coth\frac{pE}{kT}$$

式中，$f = -nkT\ln z$ 是自由能密度．

（2）在 $pE/kT \ll 1$ 时，$\coth\frac{pE}{kT} \approx \frac{kT}{pE} + \frac{1}{3}\frac{pE}{kT}$，故

$$\bar{p} \approx np^2E/3kT$$

三、近独立的转子、振子、双原子分子体系

8.58　AC 电路用作温度计以测量并联电感 L 和电容 C 上的噪声电压 V．求噪声电压的方均根值（rms）与温度 T 的关系．讨论高温与低温极限．

解　电感 L 和电容 C 并联成 AC 电路，它的哈密顿量是

$$H = \frac{L}{2}\left(\frac{dQ}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2C}Q^2 \tag{1}$$

式中，Q 是电容器上的电荷量．由式（1）可以看出，AC 电路是一个以 Q 为运动变量的谐振子，振子角频率 $\omega = 1/\sqrt{LC}$．这样，AC 电路的能量的本征值为

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{2}$$

式中，振动量子数 $n = 0, 1, 2, \cdots$，普朗克常量 $\hbar = 1.055 \times 10^{-34}$ J · s．电路与热库处于热平衡时，电路中与电荷运动相关联的内能 $U = \bar{E}$，$\bar{E}$ 为平均能量．这样

$$U=\frac{\sum_n E_n\exp(-\beta E_n)}{\sum_n\exp(-\beta E_n)}=\frac{\hbar\omega}{2}+\frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}=\frac{\hbar\omega}{2}\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \tag{3}$$

令 V 为电压，$I=\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t$ 为电流强度．V 与 I 的平均值均为零：$\overline{V}=0,\overline{I}=0$，并且我们有

$$\frac{\overline{CV^2}}{2}=\frac{\overline{LI^2}}{2} \tag{4}$$

$$U=\frac{\overline{CV^2}}{2}+\frac{\overline{LI^2}}{2}=C\,\overline{V^2}=L\,\overline{I^2} \tag{5}$$

由式(3)～(5)，我们可得噪声电压平方及噪声电流平方的平均值分别为

$$\overline{V^2}=\frac{\hbar\omega}{2C}\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \tag{6}$$

$$\overline{I^2}=\frac{\hbar\omega}{2L}\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \tag{7}$$

在高温或经典极限 $x=\hbar\omega/kT\ll 1,\coth(x)\approx 1/x$，式(6)和(7)分别化为

$$\overline{V^2}=\frac{kT}{C} \tag{8}$$

$$\overline{I^2}=\frac{kT}{L} \tag{9}$$

这时，噪声电压的方均根值 $\sqrt{\overline{V^2}}=\sqrt{kT/C}$，噪声电流的方均根值 $\sqrt{\overline{I^2}}=\sqrt{kT/L}$．在低温极限 $x=\hbar\omega/kT\gg 1,\coth(x)\approx 1$，式(6)和(7)分别化为

$$\overline{V^2}=\frac{\hbar\omega}{2C} \tag{10}$$

$$\overline{I^2}=\frac{\hbar\omega}{2L} \tag{11}$$

这时，噪声电压的方均根值 $\sqrt{\overline{V^2}}=\sqrt{\hbar\omega/2C}$，噪声电流的方均根值 $\sqrt{\overline{I^2}}=\sqrt{\hbar\omega/2L}$．

8.59 在一维势场中，粒子具有势能 $\Phi=\alpha x^2+\gamma x^4$．试在高温及低温近似下，利用经典统计计算粒子的平均能量(动能＋势能)．简明说出这些近似有效的温度范围．提示：你预期势能中的哪一个项在低温或高温下更重要．

解 在经典统计中，一维运动的动能项对平均能量贡献 $kT/2$；势能项对平均能量的贡献与势能的具体形式有关．在势能 $\Phi=\alpha x^2+\gamma x^4$ 中，$\alpha x^2\gg\gamma x^4$．在一般情况下，$\beta\gamma x^4\ll 1$，式中，$\beta=1/kT$．因此，势能对单粒子配分函数的贡献为

$$\begin{aligned}z_{\mathrm{p}}&=\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-\beta\Phi)\mathrm{d}x=2\int_0^{\infty}(1-\beta\gamma x^4+\beta^2\gamma^2x^8/2+\cdots)\exp(-\alpha\beta x^2)\mathrm{d}x\\&=\sqrt{\frac{\pi}{\alpha\beta}}\left(1-\frac{3\gamma}{4\alpha^2\beta}+\frac{105\gamma^2}{32\alpha^4\beta^2}+\cdots\right)\end{aligned} \tag{1}$$

粒子势能对平均能量的贡献为

$$\begin{aligned}\overline{E_{\mathrm{p}}}&=-\frac{\partial\ln z_{\mathrm{p}}}{\partial\beta}\\&=\frac{32\alpha^4\beta^2-72\alpha^2\beta\gamma+525\gamma^2}{2\beta(32\alpha^4\beta^2-24\alpha^2\beta\gamma+105\gamma^2)}\end{aligned} \tag{2}$$

我们可以定义一个特性温度 T_C：$kT_C=\alpha^2/\gamma$. 当 $T\ll T_C$ 时为低温．这时，$\overline{E_p}=kT/2$，势能中的第二项 γx^4 可忽略．当 $T\approx T_C$ 时为高温，势能中两项的贡献都要计及．

8.60 一维非线性谐振子的势能是 $\Phi(x)=cx^2-gx^3-fx^4$，其中，c、g、f 均为常数，且 g 和 f 均是小量．试用统计微扰法证明

(1) 非谐振子项对比热容的修正为 $\frac{3}{2}k^2T\left(\frac{f}{c^2}+\frac{5g^2}{4c^3}\right)$；

(2) 非谐振子项对平均位置的修正为 $\frac{3gkT}{4c^2}$.

证 (1) 一维非线性谐振子具有势能

$$\Phi(x)=cx^2-gx^3-fx^4 \tag{1}$$

其中，c、g、f 均为常数，且 g 和 f 均是小量．振子的配分函数 $Z=Z_k\cdot Z_v$，式中，Z_k 为振动动能对振子配分函数的贡献，Z_v 为振动势能对振子配分函数的贡献．

$$Z_v=\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{\Phi(x)}{kT}\right)\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{cx^2}{kT}\right)\exp\left(\frac{gx^3+fx^4}{kT}\right)\mathrm{d}x \tag{2}$$

因为系数 g 和 f 为小量，积分值大致被第一个指数函数决定，并且它只在 $x^2\leqslant kT/c$ 的范围内才是可观的．在这个范围内，$g|x^3|/kT\leqslant g\sqrt{kT}/c^{3/2}\ll 1$，$fx^4/kT\leqslant fkT/c^2\ll 1$. 因此，我们可把上式中的第二个指数函数按幂级数展开，并只保留头三项．这样，式(2)化为

$$\begin{aligned}Z_v&=\int_{-\infty}^{\infty}\left[1+\frac{gx^3+fx^4}{kT}+\frac{(gx^3+fx^4)^2}{2k^2T^2}\right]\exp\left(-\frac{cx^2}{kT}\right)\mathrm{d}x\\&=\sqrt{\frac{\pi kT}{c}}\left(1+\frac{3fkT}{4c^2}+\frac{15g^2kT}{16c^3}\right)\end{aligned} \tag{3}$$

利用式(3)，振子势能对内能的贡献为

$$u=kT^2\frac{\partial \ln Z_v}{\partial T}=\frac{1}{2}kT+\frac{3}{4}\left(\frac{f}{c^2}+\frac{5g^2}{4c^3}\right)(kT)^2 \tag{4}$$

由式(4)，振子势能对热容量的贡献为

$$c=\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}=\frac{1}{2}k+\frac{3}{2}k^2\left(\frac{f}{c^2}+\frac{5g^2}{4c^3}\right)T \tag{5}$$

在式(5)中，首项是谐振子势对比热容的贡献；末项是非谐振子势对比热容的贡献，即非谐振子项对比热容的修正．

(2) 振子位置 x 的平均值为

$$\begin{aligned}\bar{x}&=\frac{1}{Z_v}\int_{-\infty}^{\infty}x\exp\left(-\frac{\Phi(x)}{kT}\right)\mathrm{d}x\\&=\frac{1}{Z_v}\int_{-\infty}^{\infty}x\left[1+\frac{gx^3+fx^4}{kT}+\frac{(gx^3+fx^4)^2}{2(kT)^2}\right]\exp\left(-\frac{cx^2}{kT}\right)\mathrm{d}x\\&=\frac{3gkT}{4c^2}\end{aligned} \tag{6}$$

由式(6)，振子的平均位置 $\bar{x}$ 与温度 T 成正比，这表示振子的平均位置随温度变化而跟着线性变化．$\Phi(x=0)=0$，因此 $x=0$ 为振子的平衡位置．非谐振子项对平均位置的修正为 $3gkT/4c^2$.

8.61 设双原子分子的振动能量为 $\varepsilon_v=p^2/2\mu+aq^2/2-bq^3+cq^4$，式中 μ 为约化质

量，$p^2/2\mu$ 为振动动能；$a=\mu\omega^2$，ω 为振动的角频率，$aq^2/2$ 为谐振动势能；后两项为非谐振动势能，这两项很小．

(1) 试求振动配分函数；

(2) 证明非简谐振动项所引起的附加比热容为 $c_i=2Nk^2T\delta$. 式中，N 为双原子分子的个数，T 为温度，k 为玻尔兹曼常数，$\delta=15b^2/2a^3-3c/a^2$.

解　已知双原子分子的振动能量为

$$\varepsilon_v = \frac{1}{2\mu}p^2 + \frac{a}{2}q^2 - bq^3 + cq^4 \tag{1}$$

式中，$p^2/2\mu$ 为振动动能，$aq^2/2$ 为谐振动势能；后两项为非谐振动势能，这两项很小．

(1) 双原子分子的单分子振动配分函数 $z=z_k\cdot z_p$，式中 z_k 为振动动能对单分子配分函数的贡献：

$$z_k = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{p^2}{2\mu kT}\right)\mathrm{d}p = \frac{\sqrt{2\pi\mu kT}}{h} \tag{2}$$

z_p 为振动势能对单分子配分函数的贡献：

$$\begin{aligned} z_p &= \int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{aq^2/2-bq^3+cq^4}{kT}\right)\mathrm{d}q \\ &= \int_{-\infty}^{\infty}\left[1+\frac{bq^3-cq^4}{kT}+\frac{(bq^3-cq^4)^2}{2(kT)^2}\right]\exp\left(-\frac{aq^2}{2kT}\right)\mathrm{d}q \\ &= \sqrt{\frac{2\pi kT}{a}}\left(1-\frac{3ckT}{a^2}+\frac{15b^2kT}{2a^3}\right) \end{aligned} \tag{3}$$

(2) 利用式(3)，单个分子的振动势能对内能的贡献为

$$U_p = kT^2\frac{\partial \ln Z_p}{\partial T} = \frac{1}{2}kT + \left(\frac{15b^2}{2a^3}-\frac{3c}{a^2}\right)k^2T^2 \tag{4}$$

单个分子的振动势能对比热容的贡献为

$$c_p = \frac{1}{2}k + 2\left(\frac{15b^2}{2a^3}-\frac{3c}{a^2}\right)k^2T \tag{5}$$

式中，第一项为谐振动势能对比热容的贡献，第二项为非谐振动势能对比热容的贡献．这样，N 个分子的非谐振动势能对比热容的贡献为

$$c_i = 2Nk^2T\delta \tag{6}$$

式中，

$$\delta = \frac{15b^2}{2a^3} - \frac{3c}{a^2} \tag{7}$$

8.62　一个具有量子化能量的三维转子体系(有两个转动自由度，无平移运动)，遵守玻尔兹曼统计．试计算每个转子在高温下的

(1) 自由能；

(2) 熵；

(3) 内能；

(4) 比热容．可利用欧拉近似公式：

$$\sum_{J=0}^{\infty}f\left(J+\frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty}f(x)\mathrm{d}x + \frac{1}{24}[f'(0)-f'(\infty)] + \cdots$$

解　转子的能量为

$$\varepsilon_j = j(j+1)\hbar^2/2I = Aj(j+1)$$

式中 I 为转子的转动惯量，转动量子数 $j=0,1,2,\cdots$，普朗克常量 $\hbar=1.055\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}$，$A=\hbar^2/2I$. 能级 ε_j 的简并度 $g_j=2j+1$. 转子的配分函数为

$$\begin{aligned} Z &= \sum\nolimits_{j=0}^{\infty}(2j+1)\exp\left[-\frac{Aj(j+1)}{kT}\right] \\ &= 2\exp\left(\frac{A}{4kT}\right)\sum\nolimits_{j=0}^{\infty}\left(j+\frac{1}{2}\right)\exp\left[-\frac{A}{kT}\left(j+\frac{1}{2}\right)^2\right] \end{aligned} \tag{1}$$

利用欧拉公式，由式(1)可得

$$Z=\left(\frac{kT}{A}+\frac{1}{12}\right)\exp\left(\frac{A}{4kT}\right) \tag{2}$$

利用式(2)，我们可得所求的热力学量如下：

(1) 转子的自由能

$$F=-kT\ln Z=-kT\ln\left(\frac{kT}{A}+\frac{1}{12}\right)-\frac{A}{4} \tag{3}$$

(2) 转子的熵

$$S=-\frac{\partial F}{\partial T}=k\ln\left(\frac{kT}{A}+\frac{1}{12}\right)+\frac{k}{1+A/12kT} \tag{4}$$

(3) 转子的内能

$$U=F+TS=\frac{kT}{1+A/12kT}-\frac{A}{4} \tag{5}$$

(4) 转子的比热容

$$c=\frac{\partial U}{\partial T}=\frac{k}{1+A/12kT}-\frac{A}{12T(1+A/12kT)^2} \tag{6}$$

8.63　仅考虑自旋转动，异核双原子分子具有转动惯量 I.

(1) 利用经典统计，计算这一体系在温度 T 时的比热容 $c(T)$.

(2) 在量子力学中，这一体系具有转动能级 $\varepsilon_j=j(j+1)\hbar^2/2I$，式中 j 为转动量子数，$j=0,1,2,\cdots$. 能级 j 有 $2j+1$ 重简并，即能级 j 的简并度为 $g_j=2j+1$. 试利用量子统计力学，求这个体系的单粒子配分函数 z 及平均能量 $\bar{\varepsilon}$ 与温度 T 的关系. 不要求具体计算有关表达式；

(3) 在低温下，简化(2)中的表达式，导出在低温下有效的比热容的表达式. 你的表达式在什么温度范围内有效；

(4) 在高温下，简化(2)中的答案，导出比热容的高温近似，这一近似的有效范围是什么？

解　(1) 在经典统计中，只要知道体系的自由度数，就可由能量按自由度均分定理得到它的内能和比热容. 按经典理论，异核双原子分子的角动量矢量可取任意方向，它关于分子的取向是自由的. 因为转动能量为 $(I_1\omega_1^2+I_2\omega_2^2+I_3\omega_3^2)/2$，可直接预期它有三个自由度. 可是，按量子力学，双原子分子不能绕对称轴转动. 对双原子分子，这意味着在连接两个原子的轴线上，不能有角动量分量. 这种微观限制在宏观上的效应，是使得转动自由度从 3 减为 2. 人们时常以绕对称轴的转动惯量为零，经典地“导出”这一结果. 这样，双

原子分子的转动能量的平均值为

$$\bar{\varepsilon} = 2 \times \frac{kT}{2} = kT \tag{1}$$

因而，其热容量或比热容为

$$c = k \tag{2}$$

(2) 单粒子配分函数定义为玻尔兹曼因子 $\exp(-\varepsilon/kT)$ 对粒子的所有量子态求和．双原子分子的单粒子配分函数为

$$z = \sum_{j=0}^{\infty} g_j \exp(-\beta\varepsilon_j) \tag{3}$$

式中，$\beta = 1/kT$．仅考虑自旋转动，转动能级 $\varepsilon_j = j(j+1)\hbar^2/2I$，式中 j 为转动量子数，$j = 0,1,2,\cdots$，I 为转动惯量；能级 j 的简并度为 $g_j = 2j+1$．按照玻尔兹曼分布，粒子占有能量为 ε_j，简并度为 g_j 的能级 j 的概率为

$$P_j = \frac{g_j}{Z}\exp(-\beta\varepsilon_j) \tag{4}$$

由式(3)和(4)，分子的平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{j=0}^{\infty} P_j \varepsilon_j = -\frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \tag{5}$$

(3) 随着 $T \to 0\mathrm{K}(\beta \to \infty)$，高激发态的占有数将被玻尔兹曼因子强烈抑制．对足够低的温度，我们可在式(3)和(5)中，用对基态和第一激发态两项的求和代替对无限项求和．由式(3)，在低温下我们有

$$z \approx 1 + 3\exp(-\beta\varepsilon_1) \tag{6}$$

式中，仅考虑自旋转动，$\varepsilon_1 = \hbar^2/I$，$I$ 为转动惯量．如果 $3\exp(-\beta\varepsilon_1) \ll 1$，则利用小 x 展开 $\ln(1+x) \approx x$，由式(6)可得

$$\ln z \approx 3\exp(-\beta\varepsilon_1) \tag{7}$$

因此，把式(7)代入式(5)，我们得到分子在低温下的平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = 3\varepsilon_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) \tag{8}$$

由式(8)，分子在低温下的比热容为

$$c = \frac{3\varepsilon_1^2}{kT^2}\exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) \tag{9}$$

我们注意，对小 T，负指数抑制强过因子 $1/T^2$ 的作用．因此，由式(9)，随着 $T \to 0\mathrm{K}$，$c \to 0$．在(1)第二个能级上的占有数远小于第一个能级上的占有数，即 $g_2\exp(-\beta\varepsilon_2) \ll g_1\exp(-\beta\varepsilon_1)$，并且(2)第一个能级的占有概率远小于一($P_1 \ll 1$)的条件下，我们的推导是有效的．事实上，它们导致同一要求：

$$kT \ll \varepsilon_1 = \hbar^2/I \tag{10}$$

(4) 在 $T \to \infty(\beta \to 0)$ 的极限下，将有许多状态被大量地占有，即会有许多能级对式(3)和(5)中的求和有贡献．在这种情况下，用积分近似代替离散求和变得合理；只要 T 足够大，误差就可忽略．因此，在高温下，仅考虑自旋转动，式(3)化为

$$z = \int_0^{\infty} (2j+1)\exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2I}j(j+1)\right]\mathrm{d}j = \frac{2I}{\beta\hbar^2} \tag{11}$$

由式(11)，我们得到

$$\ln z = -\ln\beta + \ln\left(\frac{2I}{\hbar^2}\right) \tag{12}$$

把式(12)代入式(5)，我们得到，仅考虑自旋转动，分子在高温下的平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{\beta} = kT \tag{13}$$

由式(13)，我们得到，仅考虑自旋转动，分子在高温下的比热容为

$$c = k \tag{14}$$

这些和经典理论的结果相同．在高温下，直到 j 远大于 1 时，都有 $\beta\varepsilon_j \ll 1$，玻尔兹曼因子都是大的．因此，在 $kT \gg \varepsilon_1 = \hbar^2/I$ 的条件下，我们的结果都有效．当然，这个有效性要受到另一限制，即温度不能高到可以导致分子离解．

8.64 一气体由双原子分子构成．证明：只要温度不接近 0K，

(1) 具有广延性质的热力学量(例如，内能 U，比热容 c)均等于平动、振动及转动三部分贡献之和；

(2) 压强仅来自平动的贡献．

证 对双原子分子，单粒子能量 ε 是分子的平动能量 ε_t、振动能量 ε_v 及转动能量 ε_r 三者之和：

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_v + \varepsilon_r \tag{1}$$

在本题中，温度不接近 0K，意指气体具有非简并性质；换句话说，气体遵守玻尔兹曼统计．这样，由式(1)，气体的单粒子配分函数为

$$\begin{aligned} z &= \sum_{\text{单粒子态}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) = \sum_{\text{平动态}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_t}{kT}\right) \cdot \sum_{\text{振动态}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_v}{kT}\right) \cdot \sum_{\text{转动态}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_r}{kT}\right) \\ &= z_t \cdot z_v \cdot z_r \end{aligned} \tag{2}$$

式中，z_t、z_v 及 z_r 分别为单粒子平动、振动及转动配分函数．因为温度不很低，可取能量连续化近似．我们可得

$$z_t = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \tag{3}$$

由式(2)，气体的内能为

$$U = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z_t - N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z_v - N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z_r = U_t + U_v + U_r \tag{4}$$

式中，$\beta = 1/kT$．式(4)表示，气体的内能 U 等于气体的平动能量 U_t、振动能量 U_v 与转动能量 U_r 三者之和．由式(4)，气体的比热容为

$$c = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U_t}{\partial T} + \frac{\partial U_v}{\partial T} + \frac{\partial U_r}{\partial T} = c_t + c_v + c_r \tag{5}$$

式(5)表示，气体的比热容 c 等于气体平动热容量 c_t、振动热容量 c_v 及转动热容量 c_r 三者之和．

气体分子的振动能量 ε_v 及转动能量 ε_r 均与气体体积 V 无关，因而由式(2)，气体的振动配分函数 Z_v 与转动配分函数 Z_r 均与气体体积 V 无关．这样，由式(2)与(3)，气体的压强为

$$p = NkT\frac{\partial}{\partial V}\ln z = NkT\frac{\partial}{\partial V}\ln z_t = nkT \tag{6}$$

式(6)表示，压强 p 仅来自平动的贡献．

8.65　一维简谐振子能级为 $E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$，其中 ω 为特征频率，$n=0,1,2,\cdots$.

(1) 设振子与温度为 T 的热库接触，$\frac{kT}{\hbar\omega}\ll 1$，求振子的平均能量；

(2) 对二维振子 $n=n_x+n_y$，$E_{n_x}=\left(n_x+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_x$，$E_{n_y}=\left(n_y+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_y$，$n_x=0,1,2,\cdots$，$n_y=0,1,2,\cdots$，这时任意温度下振子的配分函数是什么？在 $\omega_x=\omega_y$ 的简并情况下简化上述结果；

(3) 如果一维经典的非谐振子势能为 $V(x)=cx^2-gx^3$，其中 $gx^3\ll cx^2$，求：(i)每个振子的比热容和；(ii)振子位置 x 的平均值．尽你所能给出(3)的运算结果．

解　(1) 令 $\alpha\equiv\frac{\hbar\omega}{kT}=\hbar\omega\beta$，则振子的配分函数为

$$Z=\sum_{n=0}^{\infty}e^{-(n+1/2)\alpha}=\frac{e^{\alpha/2}}{e^{\alpha}-1}$$

平均能量为

$$\overline{E}=-\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta}=\frac{\hbar\omega}{2}+\frac{\hbar\omega}{e^{\alpha}-1}$$

(2) 一个自由度为 2 的振子和两个独立的一维振子没有什么区别，配分函数

$$Z=\frac{e^{\alpha_x/2}}{e^{\alpha_x}-1}\cdot\frac{e^{\alpha_y/2}}{e^{\alpha_y}-1}$$

当 $\omega_x=\omega_y$ 时，$\alpha_x=\alpha_y=\alpha$，则

$$Z=\frac{e^{\alpha}}{(e^{\alpha}-1)^2}$$

(3) (i)求配分函数

$$Z=\int e^{-(cx^2-gx^3)/kT}dx$$

(注：这里没有计及动能的影响，在最后的比热容中只要加上 $\frac{1}{2}k$ 即可．)非简谐项($e^{gx^3/kT}$)在振子运动范围内只是个小量，用泰勒展开，保留一阶修正，得

$$Z=\int_{-\infty}^{+\infty}\left[1+\frac{1}{2}\left(\frac{gx^3}{kT}\right)^2\right]e^{-cx^2/kT}dx=\sqrt{\frac{\pi}{c}}\left(\frac{1}{\sqrt{\beta}}+\frac{15g^2}{16c^3}\cdot\frac{1}{\beta\sqrt{\beta}}\right)$$

势能平均值为

$$\overline{V}=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z=\frac{kT}{2}\left(1+\frac{15g^2}{8c^3}kT\right)$$

每个振子的比热容

$$c=\frac{k}{2}+\frac{\partial\overline{V}}{\partial T}=k+\frac{15g^2}{8c^3}k^2T$$

(ii) 振子位置 x 的平均值．精确到一阶修正，有

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x\left[1 + \frac{gx^3}{kT}\right] e^{-cx^2/kT} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-cx^2/kT} dx} = \frac{3gkT}{4c^2}$$

8.66　氢分子中两原子相互作用势由下列经验公式给出：

$$V = D\{e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)}\}$$

其中 r 为原子间距，$D=7\times10^{-12}$erg，$a=2\times10^8\text{cm}^{-1}$，$r_0=8\times10^{-9}$cm.

(1) 计算转动和振动开始对比热容有贡献时的温度值．

(2) 求出下列温度下，摩尔定容比热容 c_V 和摩尔定压比热容 c_p 的近似值：$T_1=25\text{K}$；$T_2=250\text{K}$；$T_3=2500\text{K}$；$T_4=10000\text{K}$. 忽略离解．

解　(1) 双原子间的平均距离大致就是平衡距离，由

$$\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_{r=d} = 0$$

得 $d=r_0$. 两原子径向振动的角频率为 $\omega=\sqrt{\frac{k}{\mu}}$，其中，$\mu=\frac{m_H}{2}$为约化质量，而

$$k = \left.\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right|_{r=d} = 2a^2 D$$

故

$$\omega=\sqrt{\frac{4a^2D}{m_H}}$$

转动能级的特征能量为

$$k\theta_R = \frac{\hbar^2}{2\mu d^2}$$

故

$$\theta_R = \frac{\hbar^2}{km_H r_0^2} = 75\text{K}$$

振动的特征能量为

$$k\theta_V = \hbar\omega$$

故

$$\theta_V = \frac{\hbar\omega}{k} = \frac{2a\hbar}{k}\sqrt{\frac{D}{m_H}} = 6250\text{K}$$

所以在 $T=75$K 时转动开始对比热容有贡献，在 $T=6250$K 时，振动开始对比热容有贡献．

(2) $T_1=25$K，只有平动贡献：$c_V=\frac{3}{2}R=12.5$J/K，$c_p=\frac{5}{2}R=20.8$J/K. $T_2=250$K 时，只有平动和转动的贡献：

$$c_V = \frac{5}{2}R = 20.8\text{J/K}, \quad c_p = \frac{7}{2}R = 29.1\text{J/K}$$

$T_3=2500$K 时，结果同上．$T_4=10000$K 时，振动亦有贡献：

$$c_V = \frac{7}{2}R = 29.1\text{J/K}, \quad c_p = \frac{9}{2}R = 37.4\text{J/K}$$

8.67　作为温度的函数，推导双原子分子气体的振动比热容表达式．令 $\hbar\omega_0/k=\theta$，从振动配分函数出发计算 c_{vib}，并求其高低温极限．

解　双原子分子振动能级为

$$\varepsilon_\nu = \hbar\omega_0\left(\nu + \frac{1}{2}\right), \qquad \nu = 0,1,2,\cdots,$$

配分函数

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{\nu=0}^{\infty}\exp\left\{-\beta\hbar\omega_0\left(\nu+\frac{1}{2}\right)\right\} = \frac{e^{-x/2}}{1-e^{-x}}$$

其中，$x=\beta\hbar\omega_0$. 一摩尔气体的自由能为

$$F = -N_A kT\ln Z_{\text{vib}} = \frac{N_A}{2}\hbar\omega_0 + \frac{N_A}{\beta}\ln[1-\exp(-\beta\hbar\omega_0)]$$

内能

$$U=F-T\frac{\partial F}{\partial T}=\frac{N_A}{2}\hbar\omega_0+\frac{N_A\hbar\omega_0}{\exp(\beta\hbar\omega_0)-1}$$

摩尔比热容

$$c_{\text{vib}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = R\frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2}, x = \frac{\hbar\omega_0}{kT} \equiv \frac{\theta}{T}$$

(i) 高温极限 $T\gg\theta$，即 $x\ll1$，故 $c_{\text{vib}}\approx R$.

(ii) 低温极限，$T\ll\theta$，即 $x\gg1$，故

$$c_{\text{vib}} \approx R\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\exp\left(-\frac{\theta}{T}\right)$$

8.68　热振子．一维量子谐振子$\left(\text{其基态能量为}\frac{1}{2}\hbar\omega\right)$与温度为 T 的热库处于热平衡．

(1) 作为 T 的函数，这个谐振子的平均能量 $\overline{E}$ 为何？

(2) 求关于 $\overline{E}$ 的能量方均根涨落 ΔE 的值；

(3) $\overline{E}$ 和 ΔE 在 $kT\ll\hbar\omega$ 和 $kT\gg\hbar\omega$ 极限下的渐近行为如何？

解

$$Z=\sum_{n=0}^{\infty}e^{-E_n/kT}=\sum_{n=0}^{\infty}e^{-(n+1/2)\hbar\omega/\pi kT}=2/\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)$$

(1)

$$\overline{E}=kT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln Z=\frac{\hbar\omega}{2}\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)$$

(2)

$$\Delta E=T\sqrt{k\frac{\partial\overline{E}}{\partial T}}=\frac{\hbar\omega}{2\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}$$

(3)

$$\overline{E}\xrightarrow[kT\ll\hbar\omega]{}\frac{\hbar\omega}{2},\quad \overline{E}\xrightarrow[kT\gg\hbar\omega]{}kT$$

$$\Delta E\xrightarrow[kT\ll\hbar\omega]{}\hbar\omega e^{-\hbar\omega/kT},\quad \Delta E\xrightarrow[kT\gg\hbar\omega]{}kT$$

8.69　N_0 个无相互作用的谐振子，处在温度为 T 的平衡态．单个振子的能级为 $E_m=\left(m+\frac{1}{2}\right)\gamma V^{-1}, m=0,1,2,\cdots$($\gamma$ 为常数，振子和体积 V 是一维的).

(1) 求 U 和 c_V 与 T 的函数关系；

(2) 画出 $U(T)$ 和 $c_v(T)$ 草图；

(3) 确定体系的状态方程；

(4) 求第 m 个能级的振子数 .

解 (1) 配分函数 $z=\sum_{n=0}^{\infty}e^{-\beta(m+1/2)\gamma V^{-1}}=\frac{e^{-\beta\gamma/2V}}{1-e^{-\beta\gamma/V}}=\frac{1}{2}\text{csch}\,\frac{\gamma\beta}{2V}$

由此
$$U=-N_0\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z=\frac{N_0\gamma}{2V}\coth\frac{\gamma\beta}{2V}=\frac{N_0\gamma}{2V}\coth\frac{\gamma}{2VkT}$$

比热容
$$c_v=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=N_0k\left(\frac{\gamma}{2VkT}\right)^2\text{csch}^2\left(\frac{\gamma}{2VkT}\right)$$

(2) 草图如图 8.8 所示 .

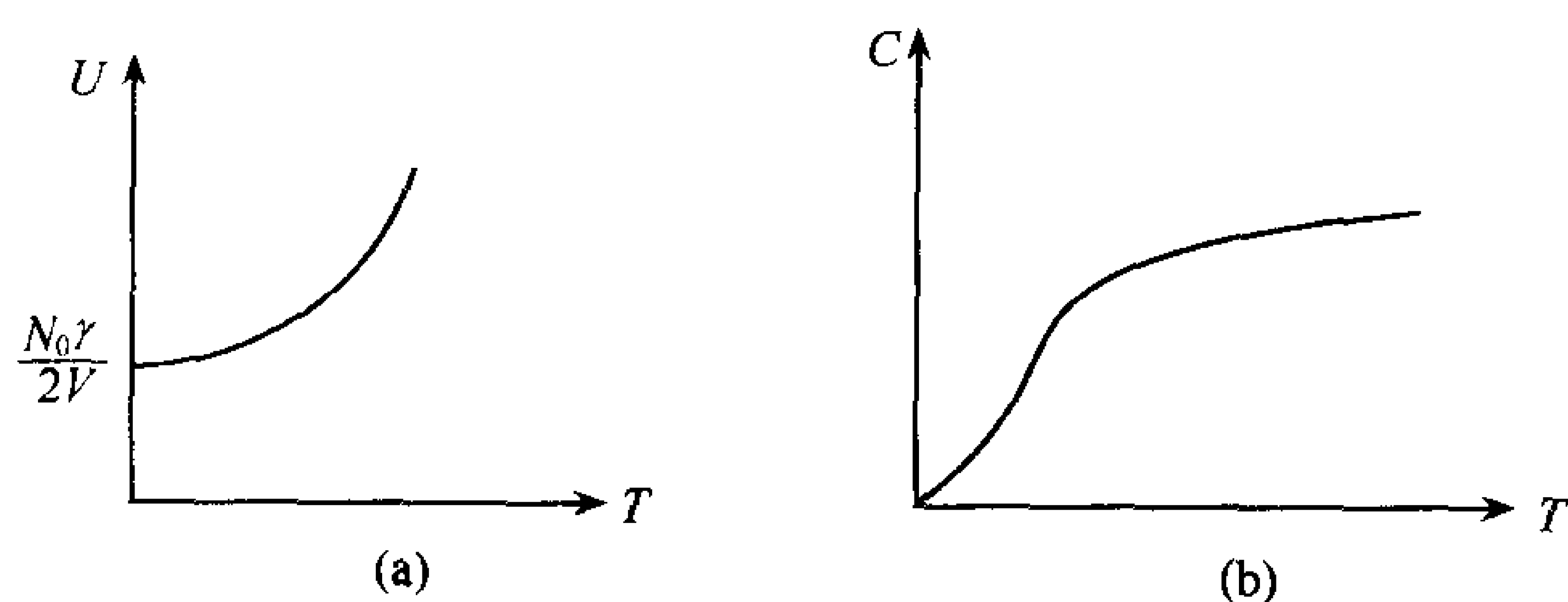


图 8.8

(3) 压强
$$p=\frac{N_0}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln z=\frac{N_0\gamma}{2V^2}\coth\left(\frac{\gamma}{2VkT}\right)$$

(4)
$$a_m=e^{-\alpha-\beta(m+1/2)\gamma V^{-1}}=\frac{N_0}{z}e^{-\beta(m+1/2)\gamma V^{-1}}=2N_0e^{-\beta(m+1/2)\gamma V^{-1}}\cdot\sinh\left(\frac{\gamma\beta}{2V}\right)$$

8.70 某气体分子由两种不同的原子组成，核自旋均为零 . 实验测得该气体比热容如图 8.9 所示(垂直轴上标明的数字对应曲线平坦部分的值).

(1) 解释不同温度范围内，比热容取其特定值的原因：$T>T_3$，$T_2<T<T_3$，$T_1<T<T_2$，$T<T_1$；

(2) 已知转动能级的第一激发态和基态之间的能级差为 kT_e，$T_e=64\text{K}$，求在下列温度下，转动对比热容 c_r 的贡献：$T=20\text{K}$，100K，300K.

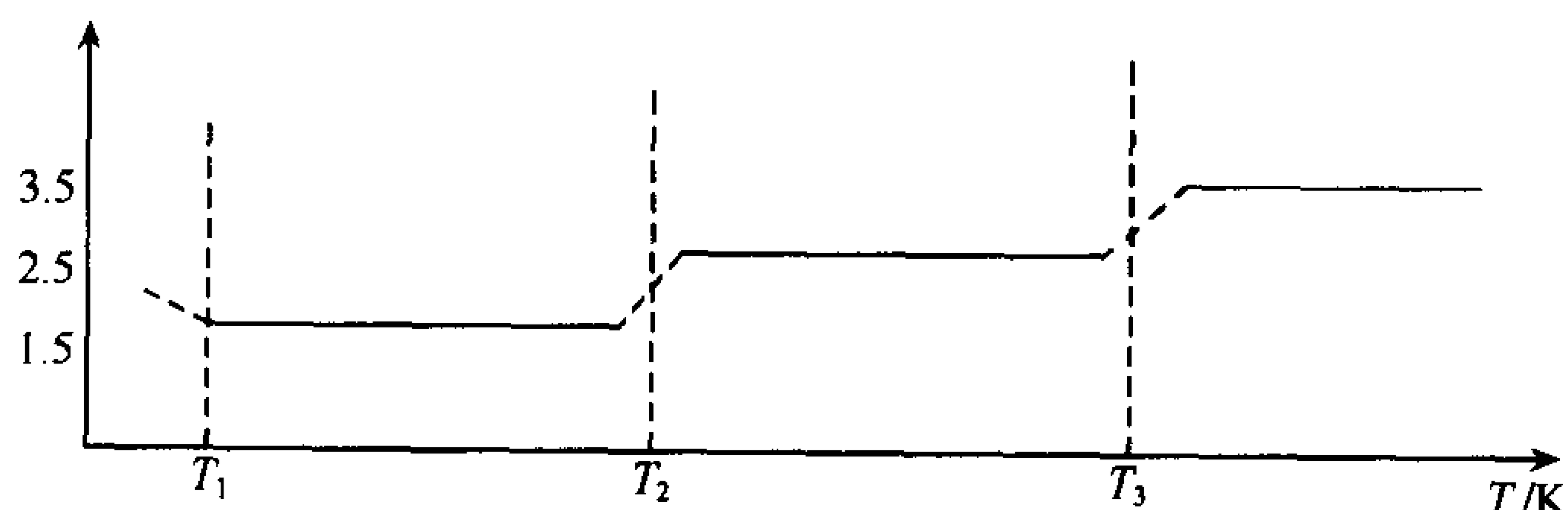


图 8.9

解 (1) $T>T_3$，平动、转动、振动均被激发，$c_v=\frac{7}{2}k$. $T_2<T<T_3$，振动能级未被激

发，$c_v=\frac{5}{2}k$. $T_1<T<T_2$，只有平动对比热容有贡献，$c_v=\frac{3}{2}k$. $T<T_1$，发生相变，气相不复存在．

(2) 转动能量 $\varepsilon_j=j(j+1)\hbar^2/2I$，能级简并度 $g_j=2j+1$，$\varepsilon_1=kT_e$. $T=20\text{K}$ 时，忽略转动能级较高激发态的激发，只考虑基态和第一激发态，则有

$$\overline{E}=\frac{3kT_e e^{-T_e/T}}{1+3e^{-T_e/T}}$$

$$c_r=\frac{d\overline{E}}{dT}=3k\left(\frac{T_e}{T}\right)^2\frac{e^{-T_e/T}}{(1+3e^{-T_e/T})^2}=0.1k$$

$T=100\text{K}$ 时，考虑两个激发态则有

$$\overline{E}=kT_e\frac{3e^{-T_e/T}+15e^{-3T_e/T}}{1+3e^{-T_e/T}+5e^{-3T_e/T}}$$

$$c_r=\frac{d\overline{E}}{dT}=3k\left(\frac{T_e}{T}\right)^2\cdot\frac{e^{-T_e/T}+15e^{-3T_e/T}+20e^{-4T_e/T}}{(1+3e^{-T_e/T}+5e^{-3T_e/T})^2}=0.22k$$

$T=300\text{K}$ 时，可以认为能级充分激发，因而

$$c_r=1.0k$$

8.71 刚性转子的量子能级为 $\varepsilon_j=j(j+1)h^2/(8\pi^2ma^2)$，$j=0,1,2,\cdots$. 能级简并度 $g_j=2j+1$.

(1) 求配分函数的一般表达式，并证明，在高温情况下，它可由积分近似；

(2) 计算高温下的能量和比热容；

(3) 求 Z_0、U 和 c_v 的低温近似．

解 (1) 转子配分函数　$Z=\sum_{j=0}^{\infty}g_je^{-\varepsilon_j/kT}=\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)e^{-j(j+1)h^2/8\pi^2ma^2kT}$

(2) 高温时，$\Delta\equiv(h^2/8\pi^2ma^2kT)^{1/2}\ll1$，又由

$$Z=2e^{h^2/32\pi^2ma^2kT}\sum_{j=0}^{\infty}\left(j+\frac{1}{2}\right)e^{-(j+1/2)^2h^2/8\pi^2ma^2kT}=2A\sum_{j=0}^{\infty}\xi_je^{-\xi_j^2}\Delta\xi_j$$

其中 $\xi_j\equiv\left(j+\frac{1}{2}\right)\Delta$，$\Delta\xi_j=\xi_{j+1}-\xi_j=\Delta$，$A=\Delta^{-2}\exp(\Delta^2/4)$. 因此

$$Z\approx2A\int_0^{\infty}\xi e^{-\xi^2}d\xi=A\approx\Delta^{-2}=8\pi^2ma^2kT/h^2$$

$$U=kT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln Z=kT$$

$$c_v=\frac{\partial U}{\partial T}=k$$

(3) 低温时只需取 Z 的前两项，$Z\approx1+3e^{-\theta/T}$，其中 $\theta=h^2/(4\pi^2ma^2k)$，故

$$U=3k\theta e^{-\theta/T}/(1+3e^{-\theta/T})$$

$$c_v=3k(\theta/T)^2e^{-\theta/T}/(1+3e^{-\theta/T})^2$$

8.72 考虑一异核双原子分子，转动惯量为 I. 在本题中，只考虑分子的转动运动．

(1) 用经典统计，求系统比热容；

(2) 由量子力学，系统的能级为

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1), \quad j = 0,1,2,\cdots$$

每个 j 能级是 $2j+1$ 重简并的．应用量子统计，求配分函数 Z 和平均能量 $\overline{E}$，不一定要求出这表达式的最后结果；

（3）为了简化(2)的表达式，求低温下的比热容在什么温度范围内这表达式成立？

（4）求高温近似下的比热容 $c(T)$，并求作出这种近似的温度范围．

解 （1）对经典转子

$$E = \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi^2\right)$$

$$Z = \int e^{-\beta E} dp_\theta dp_\varphi d\theta d\varphi = \frac{8\pi^2 I}{\beta}$$

$$\overline{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln Z = \frac{1}{\beta} = kT$$

故

$$c(T) = k$$

（2）对量子统计

$$Z = \sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)\exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2I}j(j+1)\right]$$

$$\overline{E} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)\frac{\hbar^2}{2I}j(j+1)\exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2I}j(j+1)\right]}{\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)\exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2I}j(j+1)\right]}$$

（3）低温近似下，$\frac{\beta\hbar}{2I} \gg 1$，即 $\frac{\hbar^2}{2I} \gg kT$，这时只要考虑配分函数表达式的头两项 $j=0$ 和 $j=1$，这样

$$Z = 1 + 3\exp\left(-\frac{\beta\hbar^2}{I}\right)$$

$$\overline{E} = \frac{3\hbar^2}{I} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{\beta\hbar^2}{I}\right)}{1 + 3\exp\left(-\frac{\beta\hbar^2}{I}\right)}$$

故

$$c(T) = 3k\left(\frac{\beta\hbar^2}{I}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\beta\hbar^2}{I}\right)}{\left[3+\exp\left(\frac{\beta\hbar^2}{I}\right)\right]^2} = 3k\left(\frac{\hbar^2}{kTI}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar^2}{kTI}\right)}{\left[3+\exp\left(\frac{\hbar^2}{kTI}\right)\right]^2}$$

（4）高温近似下，$\frac{\beta\hbar^2}{2I} \ll 1$，即 $kT \gg \frac{\hbar^2}{2I}$，这时求和可以化成积分．

$$Z = \int_0^{\infty}(2x+1)\exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2I}x(x+1)\right]dx = \frac{2I}{\hbar^2}kT$$

$$\overline{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = kT$$

故

$$c(T)=k$$

8.73　在温度为 20.4K 的液氢中，人们发现多半的氢分子都处于转动角动量为 $\hbar$ 的状态，其余的处于角动量为零的状态．因此要使液体中处于角动量为零的状态的氢分子较多，必须加入催化剂．解释之

解　氢分子是一个由费米子组成的体系，根据量子力学泡利不相容原理，其基态的电子波函数都是对称的．因此，如果核总自旋为 0，则转动角动量量子数必为偶数，此时称为仲氢分子．如果核总自旋为 1，则转动角动量量子数必为奇数，此时氢分子称为正氢分子．由于自旋为 1 的状态有三个取向，所以在温度足够高时，正氢分子数与仲氢分子数之比为 3∶1．在分子碰撞时，总核自旋改变的概率非常小，正氢分子和仲氢分子的行为，实际上就像氢的两种彼此不能转变的不同变态一样．因此，在低温下碰到的并不是平衡体系，而是正态和仲态的非平衡混合物，它们的相对量与温度无关，因而液态氢中仍是正氢较多．为改变这种情况，必须加入催化剂．

8.74　氢气．氢分子气体开始处于平衡态，温度 $T=1000\text{K}$．气体迅速地冷却到 20K，分子的核自旋态不变化，只有平移和旋转自由度通过碰撞受到改变．每个分子的内能大约是多少？请注意双原子分子的转动能部分为 $Al(l+1)$，其中 l 为旋转量子数，且对 H_2，$A\approx 90\text{K}$．振动可忽略．

解　初始温度很高，仲氢和正氢处于平衡态，其比例约为 1∶3．在迅速冷却后，在相当长的一段时间内核自旋状态不变，仲氢与正氢之比仍为 1∶3，这时仲氢与正氢不再处于平衡态，但在彼此碰撞下，它们各自处于平衡．在 20K 的低温下，$e^{-\beta A}=e^{-90/20}\ll 1$，因而仲氢与正氢实际上都分别处在其基态上．这样，$\overline{E}_{转仲}=0$，$\overline{E}_{转正}=A(1+1)\cdot 1=2A=180\text{K}$．于是 $\overline{E}_{转}=\frac{1}{4}\overline{E}_{转仲}+\frac{3}{4}\overline{E}_{转正}=135\text{K}$．又由能量均分定理，$\overline{E}_{平}=\frac{3}{2}kT=30\text{K}$．因此一个分子的平均能量 $\overline{E}=\overline{E}_{平}+\overline{E}_{转}=165\text{K}$．1K(能量)$=1kT(T=1\text{k})=1.38\times 10^{-23}\text{J}$．

8.75　图 8.10 为氢气中正氢分子数和仲氢分子数之比对绝对温度的依赖关系．正氢分子中质子自旋平行，仲氢分子中反平行．

(1) 求这曲线的理想表达式；

(2) 求 $T=100\text{K}$ 时的函数值，对应图中 P 点．已知氢分子中质子的间距为 $d=0.7415\,\text{Å}$．

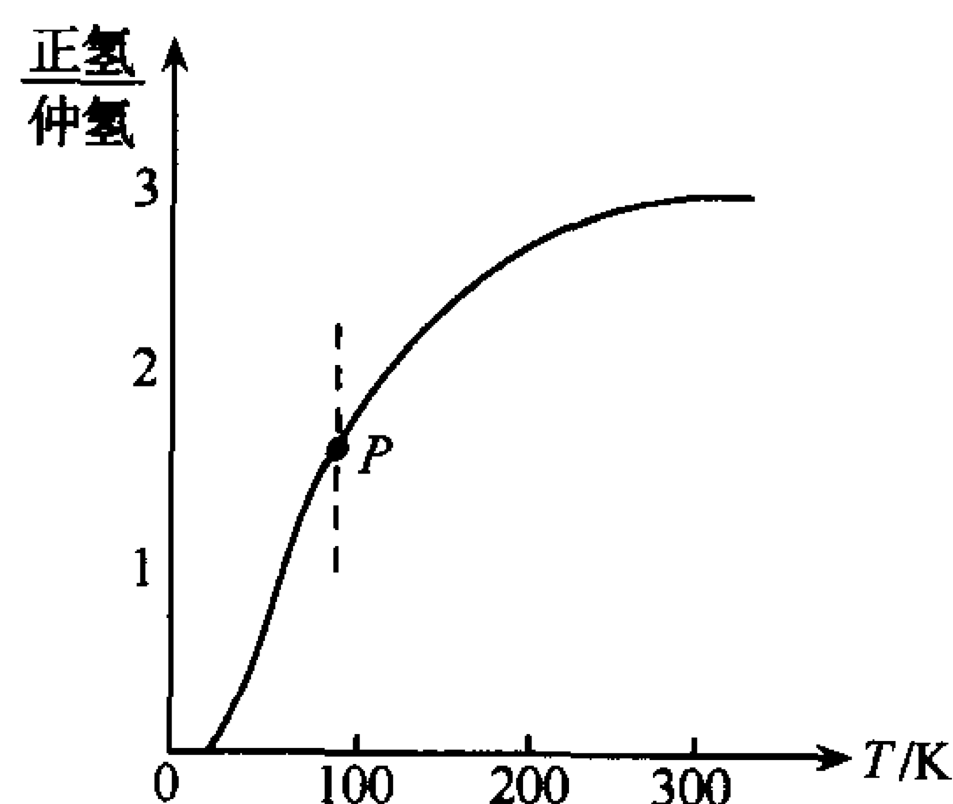


图 8.10

解　(1) 氢分子的转动惯量 $I=\frac{m_H}{2}d^2$，转动能级为

$$E_l=\frac{L^2}{2I}=\frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$

简并度为 $2l+1$，$l=0,1,2\cdots$．对于正氢，$l=1,3,5,\cdots$；对于仲氢，$l=0,2,4,\cdots$，于是氢分子中，正氢与仲氢分子数之比

$$f = 3\frac{\sum\limits_{l=1,3,5\cdots}(2l+1)\mathrm{e}^{-l(l+1)\lambda}}{\sum\limits_{l=0,2,4\cdots}(2l+1)\mathrm{e}^{-l(l+1)\lambda}}$$

其中系数 3 是考虑核自旋自由度所得，$\lambda=\frac{\hbar^2}{m_{\mathrm{H}}d^2kT}$.

（2）当 $T=100\mathrm{K}$ 时，$\lambda=0.88$. 由于随 l 增大，表达式中各项衰减得很快，我们只需求出头两项即可，即

$$f = 3\frac{3\mathrm{e}^{-2\lambda}+7\mathrm{e}^{-12\lambda}}{1+5\mathrm{e}^{-6\lambda}} = 1.52$$

8.76　低温下的氢气，分子可以以两种状态存在，即质子自旋平行（正氢）态和质子自旋反平行（仲氢）态．分子在这两种状态之间的转换很慢，几个小时内完成的实验可以认为是在处理两种不同的气体，成分的百分数是实验开始时的温度所决定的统计百分比．

（1）已知氢分子中核间距为 $d=7.4\times10^{-9}\mathrm{cm}$，估计仲氢分子的转动能级基态和第一激发态之间的能量差，用开尔文度作为能量单位．把这能量记为 $k\theta_0$，这样计算误差不至于带到以后的计算中；

（2）用 $k\theta_0$ 表示正氢转动能级的基态和第一激发态之间的能量差 $k\theta_1$. 在测定比热容的实验中，氢气先在高温下达到热平衡，然后迅速冷却到进行比热容测定的温度，求下面几种情况下的定容比热容：(i) 温度远高于 θ_0 和 θ_1，但又不足以激发振动能级；(ii) 温度远低于 θ_0 和 θ_1（结果要包括温度影响的一阶效应）；(iii) $T=\frac{1}{2}\theta_0$.

解　氢原子核是费米子，故考虑核运动在内的总波函数是反对称的．而总波函数的对称性可以由转动波函数和自旋波函数决定．在正氢，自旋波函数对交换核是对称的，因而其转动部分应是反对称的，即 l 取奇数；同理仲氢中 l 取偶数．因而有

$$\text{正氢}: E_{\mathrm{o}} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I},\quad l=1,3,5,\cdots$$

$$\text{仲氢}: E_{\mathrm{p}} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I},\quad l=0,2,4,\cdots$$

其中 I 为核绕连线中心运动的转动惯量，$I=\frac{m}{2}d^2$.

（1）仲氢分子：

$$k\theta_0=\frac{2\times(2+1)}{2}\frac{\hbar^2}{I}=3\frac{\hbar^2}{I}$$

故

$$k\theta_0=\frac{6\hbar^2}{md^2}=7.3\times10^{-21}\mathrm{J},\quad \theta_0=530\mathrm{K}$$

（2）正氢分子：

$$k\theta_1=\frac{3\times(3+1)}{2I}\hbar^2-\frac{1\times(1+1)}{2I}\hbar^2=\frac{5}{3}k\theta_0$$

既然氢气实验前在高温下达到热平衡，则实验过程中仲，正氢分子数之比为 1∶3，等于自旋自由度之比．

(i) 在 $T\gg\theta_0$、θ_1 时，转动能级被充分激发，由能量均分定理，$\bar{E}=nkT$，故有 $c_{\mathrm{v}}=nk$，其中 n 为氢气分子总数（注，这里只考虑转动对比热容的贡献）.

(ii) 在 $T\ll\theta_0$、θ_1 时，高激发态几乎没有氢分子，因而对仲、正氢均只考虑第一激发

态．取正氢基态能量为零，注意到能级的简并度，对正氢有

$$\overline{E}_0 = n_o \frac{7k\theta_1 e^{-\theta_1/T}}{3 + 7e^{-\theta_1/T}}$$

$$c_V^{(o)} = \frac{d\overline{E}_0}{dT} = n_o k \frac{21\left(\frac{\theta_1}{T}\right)^2 e^{-\theta_1/T}}{[3 + 7e^{-\theta_1/T}]^2} \approx n_o k \cdot \frac{7}{3}\left(\frac{\theta_1}{T}\right)^2 e^{-\theta_1/T}$$

同样对仲氢有

$$c_V^{(p)} \approx n_p k \cdot 5\left(\frac{\theta_0}{T}\right)^2 e^{-\theta_0/T}$$

注意到 $n_o = \frac{3}{4}n, n_p = \frac{1}{4}n$. 所以

$$c_v = nk\left[\frac{7}{4}\left(\frac{\theta_1}{T}\right)^2 e^{-\theta_1/T} + \frac{5}{4}\left(\frac{\theta_0}{T}\right)^2 e^{-\theta_0/T}\right]$$

(iii) 当 $T = \frac{\theta_0}{2}$ 时，正、仲氢的配分函数分别为

$$Z_o = \sum_{l=1,3,5\cdots} (2l + 1)e^{-l(l+1)\lambda}$$

$$Z_p = \sum_{l=0,2,4\cdots} (2l + 1)e^{-l(l+1)\lambda}$$

式中，$\lambda = \hbar^2/md^2kT$. 严格求解似乎毫无希望，但可以把(3)中两能级近似下的结果作为一个估算．

8.77　氢分子通常有两种：正氢(核自旋“平行”)和仲氢(核自旋“反平行”).

(1) 在高温达到平衡后，仲氢在氢气中的比例是多少(假设每种氢都基本上占据它们的最低能态)?

(2) 低温时正氢几乎全部转变成仲氢．试解释为什么分子转变释放的能量比相应于核自旋取向改变的能量大得多．

解　(1) 对两种同核双原子分子，振动方式和最低电子态的简并度均相同，不同的只是它们的转动方式．对费米核子，全同性使反对称核自旋态与转动量子数 l 取偶数的转动态相关联，对称核自旋态则与 l 为奇相关联(对玻色核子，情况相反). 这样，

$$Z_{核\text{-}转} = s(2s + 1)Z_{仲} + (s + 1)(2s + 1)Z_{正}$$

其中 s 为核子的半整数自旋，对氢核，$s = \frac{1}{2}$；$s(2s+1)$ 为反对称自旋态数，$(s+1)(2s+1)$ 为对称自旋态数．

$$Z_{仲} = \sum_{l=0,2,4\cdots}^{\infty} (2l + 1)\exp\left[-\frac{l(l + 1)\theta}{T}\right]$$

$$Z_{正} = \sum_{l=1,3,\cdots}^{\infty} (2l + 1)\exp\left[-\frac{l(l + 1)\theta}{T}\right]$$

其中 $\theta = h^2/8\pi^2 Ik$，I 为转动惯量．在高温情况，有 $Z_{仲} \approx Z_{正}$，因而 $n_{仲}/n_{氢} = 1/4$. 在本题所给的条件下(温度不太高)，只有 $l=0$ 和 $l=1$ 的态存在，仲氢所占比例应为

$$n_{仲}/n_{氢} = Z_{仲}/Z_{核\text{-}转} = \frac{1}{1 + 3 \cdot 3e^{-2\theta/T}} \approx 10\%$$

(2) 低温 $T \ll \theta$ 时，正氢转变成仲氢．与自旋取向改变相应的能量是核与电子的磁偶

极耦合能 $\Delta E_{SJ}\approx 10^8$Hz；由于分子转动态与核自旋态有关联，分子转动态也改变，相应的能量改变为 $\Delta E_{转}=\frac{h^2}{8\pi^2 I}\approx 10^{11}$Hz. 正氢转变为仲氢时，能量改变量 $\Delta E=\Delta E_{转}+\Delta E_{SJ}\approx\Delta E_{转}$，所以释放的能量远大于 ΔE_{SJ}.

8.78 $^7N_{14}$核的自旋 $I=1$. 设在通常温度下双原子分子 N_2 可以转动，但不振动，并略去电子的运动．求正、仲 N_2 分子的相对丰度(正 N_2:具有对称的核自旋态；仲 N_2:具有反对称的核自旋态). 当温度下降到接近绝对零度时，相对丰度如何变化？(说明理由．)

解 $^7N_{14}$是玻色子，描述 N_2 的波函数是对称的．因为$^7N_{14}$的核自旋 $I=1$，核自旋取向有 $-1,0,1$ 三种．N_2 的核自旋波函数，对称的有六个；反对称的有三个，当核自旋波函数为对称时，转动波函数是对称的；当核自旋波函数为反对称时，转动波函数也是反对称的，所以正 N_2 的配分函数为

$$Z_{正}=\sum_{l=0,2,4\cdots}6(2l+1)e^{-\theta_r l(l+1)/T}$$

其中 $\theta_r=\frac{\hbar^2}{2kI}$，$I$ 为 N_2 的转动惯量．仲 N_2 的配分函数为

$$Z_{仲}=\sum_{l=1,3,5\cdots}3(2l+1)e^{-\theta_r l(l+1)/T}$$

通常温度下，$\frac{\theta_r}{T}\ll 1$，求和可化为积分，

$$Z_{正}=3\int_0^\infty e^{-\theta_r x/T}dx=\frac{3T}{\theta_r}$$

$$Z_{仲}=\frac{3}{2}\int_0^\infty e^{-\theta_r x/T}dx=\frac{3T}{2\theta_r}$$

所以，正 N_2 分子数 $N_{正}$ 与仲 N_2 分子数 $N_{仲}$ 之比，即相对丰度为

$$N_{正}/N_{仲}=(Z_{正}/Z_{仲})\exp[\beta(\mu_{正}-\mu_{仲})]$$

平衡时 $\mu_{正}=\mu_{仲}$，所以相对丰度为 2. 当温度下降到接近绝对零度时，

$$\frac{\theta_r}{T}\gg 1, e^{-\theta_r l(l+1)/T}\ll 1$$

所以

$$Z_{正}\approx 6,\quad Z_{仲}\approx 9e^{-2\theta_r/T}$$

相对丰度为

$$N_{正}/N_{仲}=\frac{2}{3}\exp\left(\frac{2\theta_r}{T}\right)$$

当 $T\to 0$K 时，相对丰度$\to\infty$，全部仲 N_2 转变为正 N_2.

四、近独立粒子体系的能量按自由度均分

8.79 质量为 M 长为 L 的均质棒构成一个摆．棒的上端点是支点．棒与温度 T 的热库弱耦合．试求 x^2 的平均值，x 是棒的下端的水平位移量．假定 $x\ll L$.

解 在重力作用下，摆简谐摆动，其质心运动方程为

$$x_C=x_0\sin(\omega t+\varphi) \tag{1}$$

式中，$\omega=\sqrt{g/L}$为摆动的角频率，x_0 是摆幅，φ是初相位．x_0 与 φ都是随机变量．这样，质心位移量平方的平均值为

$$\overline{x_C^2}=\langle x_0^2\sin^2(\omega t+\varphi)\rangle=\frac{1}{2}\overline{x_0^2} \tag{2}$$

质心速度平方的平均值为

$$\overline{\left(\frac{\mathrm{d}x_C}{\mathrm{d}t}\right)^2}=\overline{\omega^2x_0^2\cos^2(\omega t+\varphi)}=\omega^2\overline{x_0^2}-\omega^2\overline{x_C^2}=\omega^2\overline{x_C^2} \tag{3}$$

由能量按自由度均分定理，摆的质心运动动能的平均值为

$$\overline{E_k}=\overline{\frac{1}{2}M\left(\frac{\mathrm{d}x_C}{\mathrm{d}t}\right)^2}=\frac{1}{2}kT \tag{4}$$

由式(4)可得，质心速度平方的平均值为$\overline{(\mathrm{d}x_C/\mathrm{d}t)^2}=kT/M$. 代入式(3)可得

$$\overline{x_C^2}=\frac{kT}{M\omega^2}=\frac{kTL}{Mg} \tag{5}$$

摆端的位移量 $x=2x_C$. 故由式(5)可得，摆端位移量平方的平均值为

$$\overline{x^2}=\frac{4kTL}{Mg} \tag{6}$$

8.80　一条线，长为 l，两端点固定．两端点间的距离为 x. 线的中点缚有一质量为 m 的质点．质点绕通过线的两端点的轴旋转，并与环境热接触．环境温度为 T. 试求作用在线的两端点间的张力 f 与 x 及 T 的关系．

解　质点是在三维空间中绕固定轴做一维圆周运动．质点的动能为

$$E=\frac{1}{8}m\cdot(l^2-x^2)\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}\right)^2 \tag{1}$$

式中，$\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}t$ 是质点运动的角速度．由式(1)，线所受的张力 $f=-\partial E/\partial x$ 为

$$f=\frac{mx}{4}\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}\right)^2 \tag{2}$$

由能量按自由度均分定理，质点动能的平均值为 $\overline{E}=kT/2$. 代入式(1)可得，质点角速度平方的平均值为

$$\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}\right)^2}=\frac{4kT}{m(l^2-x^2)} \tag{3}$$

由式(2)与(3)可得，质点所受张力的平均值为

$$\bar{f}=\frac{kTx}{l^2-x^2} \tag{4}$$

8.81　一金属丝长为 l，单位长度的质量为 μ. 两端固定，张力系数为 τ. 金属丝与热库处于热平衡，热库温度为 T. 试按经典统计确定金属丝中点位置的方均根涨落．一个有用的级数为

$$\sum_{m=0}^{\infty}(2m+1)^{-2}=\pi^2/8$$

解　已知金属丝长为 l，单位长度的质量为 μ. 两端固定，张力系数为 τ. 首先，我们来导出金属丝的运动方程．金属线元 Δx 有横向移动 $\mathrm{d}y$ 时，它所受到的力为

$$f=\tau\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\bigg|_{x+\Delta x}-\tau\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\bigg|_{x}=\tau\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}x^2}\Delta x \tag{1}$$

按牛顿定律，我们有

$$f = \mu \Delta x \frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}t^2} \tag{2}$$

把式(1)代入式(2)可得

$$\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}t^2} = \frac{\tau}{\mu}\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}x^2} \tag{3}$$

取 $x=0$ 和 $x=l$ 为金属丝的两个端点．因为端点固定不动，我们要的解需要满足边界条件 $y(x=0)=y(x=l)=0$. 这样，由式(3)，金属的振动模为

$$y_n(x,t) = A_n \sin(\omega_n t + \alpha)\sin(k_n x) \tag{4}$$

式中，

$$\omega_n^2/k_n^2 = \tau/\mu \tag{5}$$

$$k_n = n\pi/l \tag{6}$$

n 取偶数值的简正模为反对称模，它不移动金属的中点．因此，我们仅关心 n 取奇数值的对称振动模．可令 $n=2m+1, m=0,1,2,\cdots$. 每个模的动能是

$$E_n = \int_0^l \frac{1}{2}\mu\left(\frac{\mathrm{d}y_n}{\mathrm{d}t}\right)^2 \mathrm{d}x \tag{7}$$

一个模的能量被模的最大动能给定，这时 $|\mathrm{d}y_n/\mathrm{d}t|$ 取极大值，因而 $\cos(\omega_n t+\alpha)=1$. 这样，由式(4)～(7)可得

$$E_n = \frac{\mu}{2}\omega_n^2 A_n^2 \frac{n\pi}{2k_n} = \frac{\tau\pi^2 n^2}{4l}A_n^2 \tag{8}$$

每个模的能量都含有动能平方项和势能平方项．因而在热平衡态，由能量按自由度均分定理，我们有

$$\overline{E_n} = k_{\mathrm{B}} T \tag{9}$$

式中，k_{B} 是玻尔兹曼常量．由式(8)和式(9)可得

$$\overline{A_n^2} = \frac{4lk_{\mathrm{B}}T}{\tau\pi^2 n^2} \tag{10}$$

由式(4)、(6)和(10)，在金属丝中点 $x=l/2$，位移量的平方的平均值为

$$\overline{y_{\mathrm{mid}}^2} = \overline{\left(\sum_{m=0}^{\infty} A_m \sin(\omega_m t + \alpha)\sin\frac{(2m+1)\pi}{2}\right)^2} = \frac{2lk_{\mathrm{B}}T}{\pi^2\tau}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{1}{(2m+1)^2} = \frac{lk_{\mathrm{B}}T}{4\tau} \tag{11}$$

式中，当我们取时间平均时，交叉项消失．由式(11)，金属丝中点位移量的方均根值为

$$y_{\mathrm{rms}} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{lk_{\mathrm{B}}T}{\tau}} \tag{12}$$

如果我们希望迅速回答问题，可以仅利用基模 $n=1$ 来估计金属丝中点位移量的方均根值．这时，

$$y'_{\mathrm{rms}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi}\sqrt{\frac{lk_{\mathrm{B}}T}{\tau}} \tag{13}$$

由式(12)和(13)，$y'_{\mathrm{rms}}=0.9y_{\mathrm{rms}}$. 可见，在所有振动模中，基模对金属丝中点位移量的涨落的贡献最大．

8.82 长而尖(即针状)的尘粒悬浮于充满气体的盒中,气体温度恒为T. 平均而言,角动量矢量是近似地平行于或垂直于尘粒的长轴? 试解释之.

解 假设长轴方向为z方向. 由尘粒的形状知转动惯量$I_z \ll I_x, I_y$. 尘粒与气体分子处于热平衡,由能量均分定理,

$$\frac{1}{2}I_z\omega_z^2 = \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 = \frac{1}{2}I_y\omega_y^2$$

$$|\omega_z| = \left(\frac{I_x}{I_z}\right)^{1/2}|\omega_x| = \left(\frac{I_y}{I_z}\right)^{1/2}|\omega_y|$$

因此,$|I_z\omega_z| = \sqrt{I_z/I_x}\,|I_x\omega_x| < |I_x\omega_x|$,同样$|I_z\omega_z| < |I_y\omega_y|$. 这样角动量矢量近似地垂直于尘粒的长轴.

8.83 有一边长为20cm的立方容器盛有温度为300K的氢气(双原子分子,两原子相距10^{-8}cm,每个氢原子重1.66×10^{-24}g). 假设氢气是理想气体并忽略振动自由度.

(1) 求分子的平均速度;

(2) 分子绕过质心且垂直于两原子连线的轴转动的平均角速度是多少?(每个氢原子可看作是点粒子);

(3) 计算此气体分子的摩尔比热容c_p和c_v.

解 (1) 平动自由度数=3,所以$\frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}M\overline{v^2}$,

$$\bar{v} \approx \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{M}} \approx 1.9\times10^3\text{cm/s}$$

(2) 转动自由度数=2,所以,$\frac{2}{2}kT = \frac{1}{2}I\,\overline{\omega^2}$,故

$$\sqrt{\overline{\omega^2}} \approx \sqrt{\frac{2kT}{I}}$$

其中,$I = m\cdot\left(\frac{r}{2}\right)^2\cdot 2 = mr^2/2$. 因而,$\sqrt{\overline{\omega^2}} \approx 3.2\times10^{13}$/s.

(3)
$$c_v = \frac{5}{2}R = 21\text{J/(mol·K)}$$

$$c_p = \frac{7}{2}R = 29\text{J/(mol·K)}$$

8.84 热噪音. 线路如图8.11所示,与温度T的环境处于热平衡. 求通过电感的方均根电流的经典表达式.

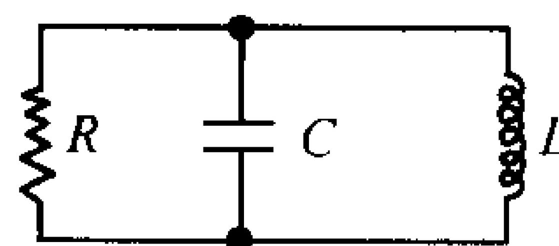


图 8.11

解 导线中自由电子运动的涨落造成电路在无源情况下仍存在涨落电流. 假设通过电感L的电流为$I(t)$,则电感平均能量

$$\overline{W} = L\,\overline{I^2}/2$$

其中$\overline{I^2}$为方均电流. 由能量均分定理,$\overline{W} = \frac{1}{2}kT$,因此,

$$\sqrt{\overline{I^2}} = \sqrt{\frac{kT}{L}}$$

8.85 假定一粒子的能量可近似表示为 $E(z)=az^2$，其中 z 为坐标或动量．其取值范围为 $-\infty$ 到 $+\infty$.

(1) 由玻尔兹曼统计证明，由这种粒子构成的系统，它的单个粒子的平均能量为 $\bar{E}=kT/2$；

(2) 陈述能量均分定理并简单讨论它与上述结果的关系．

解 (1) 由玻尔兹曼统计，无论 z 是坐标还是动量，其分布函数为

$$f(z)\propto\exp\left(-\frac{E(z)}{kT}\right)$$

因此单个粒子的平均能量为

$$\bar{E}=\int_{-\infty}^{+\infty}f(z)E(z)\mathrm{d}z=\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{E(z)}{kT}\right)E(z)\mathrm{d}z}{\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{E(z)}{kT}\right)\mathrm{d}z}$$

将 $E(z)=az^2$ 代入，求得 $\bar{E}=\frac{1}{2}kT$.

(2) 能量均分定理：对于处在温度为 T 的热平衡状态下的经典系统，粒子能量 E 中坐标或动量的每一平方项的平均值都等于 $\frac{1}{2}kT$. 本题 E 中只有一个平方项，因而其平均值为 $\frac{1}{2}kT$.

8.86 估计

(1) 房间内气体分子个数；

(2) 每摩尔空气的能量；

(3) 多少热才能把 1atm 的 1mol 气体从 0℃加热到 20℃；

(4) 为了把 1mol 空气从 20℃冷却到 18℃，至少要给冰箱做多少功？冰箱向 40℃的环境放热．

解 (1) 1mol 气体约占 23L，一房间体积约为 $50\mathrm{m}^3$，其中分子数约为

$$N\cong\frac{50\times1000}{23}\times6.02\times10^{23}\sim10^{27}$$

(2) 每摩尔空气能量

$$E=\frac{5}{2}RT=\frac{5}{2}\times8.31\times300=6.2\times10^3(\mathrm{J})$$

(3) 需供热

$$Q=c_\mathrm{p}\Delta T=\frac{7}{2}R\cdot\Delta T=5.8\times10^2\mathrm{J}$$

(4) 因为 $\mathrm{d}W=\frac{T_1-T_2}{T_2}\mathrm{d}Q$，故

$$\Delta W\approx\frac{T_1-T_2}{T_2}c_\mathrm{p}\Delta T=4.0\mathrm{J}$$

第九章　费米-狄拉克统计

一、理想费米气体的统计分布

9.1　由基本原理导出费米-狄拉克分布，并讨论其性质．按费米-狄拉克分布，占有数是能量的函数；但一个能级的能量与能量零点的选取有关，而占有数与能量零点的选取无关，这是否有矛盾．

解　设 ε_i、g_i、N_i 分别为单粒子能级 i 的能量、简并度及占有数，则气体的粒子数 N 为

$$N = \sum_i N_i \tag{1}$$

气体的能量 E 为

$$E = \sum_i N_i \varepsilon_i \tag{2}$$

对给定的分布 $\{\varepsilon_i, g_i, N_i\}$，费米气体的微观状态数 W 为

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{N_i! \cdot (g_i - N_i)!} \tag{3}$$

按等概率原理或最概然原理，决定最概然分布或平衡态分布的方程为

$$\frac{\partial}{\partial N_i}\left[\ln W + \alpha(N - \sum_i N_i) + \beta(E - \sum_i N_i \varepsilon_i)\right] = 0 \tag{4}$$

式中，α 与 β 为两个 Lagrange 不定乘子．当 $N_i \gg 1, g_i - N_i \gg 1$ 时，利用 Sterling 近似公式，我们由式(4)可得

$$N_i = \frac{g_i}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_i) + 1} = \frac{g_i}{\exp[(\varepsilon_i - \mu)/kT] + 1} \tag{5}$$

式中，$\alpha = -\beta\mu$、$\beta = 1/kT$、T 和 μ 分别为气体的温度与化学势，k 是玻尔兹曼常量．式(5)是费米-狄拉克分布．

由式(5)，当 $T \to 0\text{K}$ 或 $\beta \to \infty$ 时，如果 $\varepsilon_i = \mu$，则 $N_i = g_i/2$；如果 $\varepsilon_i > \mu$，则 $N_i = 0$；如果 $\varepsilon_i < \mu$，则 $N_i = g_i$.

若气体逸度 $\lambda = \exp(\mu/kT) = \exp(-\alpha) \ll 1$，则式(5)化为

$$N_i = g_i \exp[-(\alpha + \beta\varepsilon_i)] = \frac{N}{z} g_i \exp(-\beta\varepsilon_i) \tag{6}$$

式(6)是麦克斯韦-玻尔兹曼分布；式中，z 是单粒子配分函数：

$$z = \sum_i g_i \exp(-\beta\varepsilon_i) \tag{7}$$

在式(5)中，N_i 是 $\varepsilon_i - \mu$ 的函数．能量零点改变时，ε_i 与 μ 的数值都跟着变，但 $\varepsilon_i - \mu$ 的数值不变，因而 N_i 的数值也不变．因此，虽然一个能级的能量与能量零点的选取有关，但按照式(5)，占有数与能量零点的选取无关，没有所讲的矛盾．

9.2　费米气体的费米能量 ε_F，实际上指的就是它的化学势 μ：$\varepsilon_F \equiv \mu$；当然，有时候也

有取 $\varepsilon_F=\mu_0\equiv\mu(T\approx 0\text{K})$的．温度愈低，费米-狄拉克分布函数 f 的倾斜度愈大．试证：在费米能级附近，$-(\partial f/\partial\varepsilon)_{\varepsilon\approx\varepsilon_F}=1/4kT$.

证 已知费米气体的温度和化学势分别为 T 和 μ，粒子能量为 ε，费米-狄拉克分布为

$$f(\varepsilon)=\frac{1}{\exp[(\varepsilon-\mu)/kT]+1} \tag{1}$$

由式(1)可得

$$\frac{\partial f}{\partial\varepsilon}=-\frac{1}{4kT\cosh^2[(\varepsilon-\mu)/2kT]} \tag{2}$$

在费米能级附近，$\varepsilon\approx\varepsilon_F=\mu$. 因此，由式(2)，在费米能级附近，我们有

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial\varepsilon}\right)_{\varepsilon\approx\varepsilon_F}=\frac{1}{4kT} \tag{3}$$

式(3)表明，在费米能级附近，温度愈低，费米-狄拉克分布函数 f 的倾斜度愈大．

9.3 假定在金属内部，电子是处在一个方形势阱中，势阱深度为 W. 一真空二极管的板极具有负电压 V，试从泡利原理出发，导出真空二极管的电流公式．如果金属内部的电子气体遵守玻尔兹曼统计，结果又如何？

解 已知 m 是电子的质量，p_x、p_y、p_z 为电子动量的三个分量，电子的动能为

$$\varepsilon=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2) \tag{1}$$

按费米-狄拉克分布，处在具有能量 ε 的一个量子态的电子数为

$$f=\frac{1}{\exp[(\varepsilon-\mu)/kT]+1} \tag{2}$$

式中，T 和 μ 分别为金属中的电子气体的温度与化学势，k 是玻尔兹曼常量．令 E_0 为一个电子能逸出金属并到达板极所必须具有的最小能量，则

$$E_0=\varepsilon_F+\Phi+eV \tag{3}$$

式中，ε_F 为电子在温度 $T\approx 0\text{K}$ 时的费米能量，Φ 为金属的功函数或逸出功，e 为电子电荷量，V 是减速电压．势阱深度 $W=\varepsilon_F+\Phi$，见图 9.1.

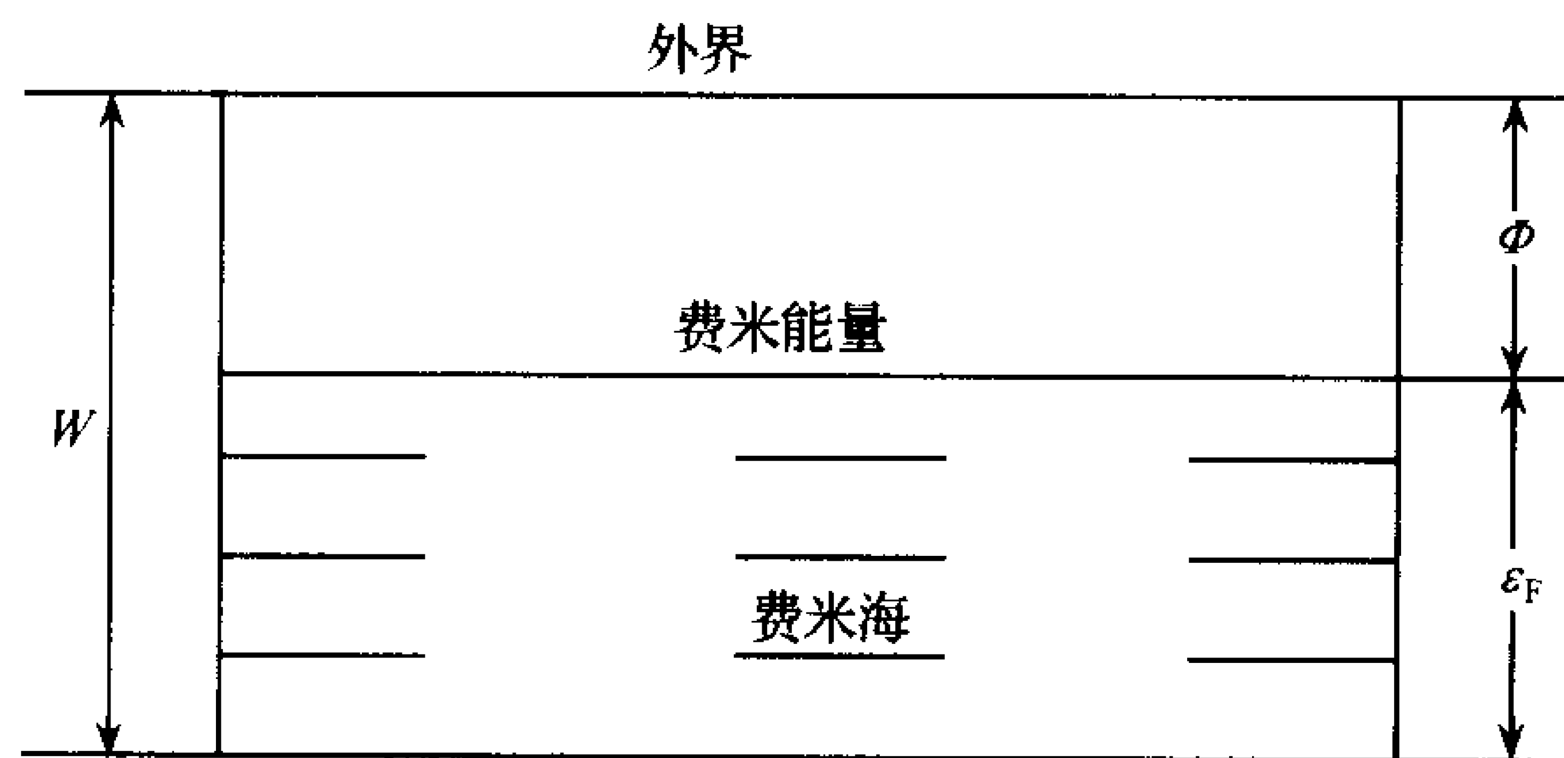


图 9.1

令 x 为电子逸出的方向，则单位时间通过单位金属表面积逸出后到达板极的电子数为

$$R=\frac{2}{mh^3}\int_{\sqrt{2mE_0}}^{\infty}p_x\mathrm{d}p_x\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_y\int_{-\infty}^{\infty}f\mathrm{d}p_z$$

$$= \frac{4\pi}{h^3}kT\int_{\sqrt{2mE_0}}^{\infty} p_x \ln\left[1 + \exp\left(\frac{\mu - p_x^2/2m}{kT}\right)\right]\mathrm{d}p_x \tag{4}$$

式中，我们已完成了对 p_y 和 p_z 的积分．在一般情况下，$x=\exp[(\mu-E_0)/kT]\ll 1$，$\ln(1+x)\approx x$，因而式(4)可化为

$$R = \frac{4\pi}{h^3}kT\int_{\sqrt{2mE_0}}^{\infty} p_x \exp\left(\frac{\mu - p_x^2/2m}{kT}\right)\mathrm{d}p_x = \frac{4\pi}{h^3}mk^2T^2\exp\left(\frac{\mu - E_0}{kT}\right) \tag{5}$$

到达板极的热电子流密度为

$$J = eR = \frac{4\pi}{h^3}emk^2T^2\exp\left(\frac{\mu - E_0}{kT}\right) \tag{6}$$

在室温下，金属中的电子气体是强简并电子气体，其化学势 μ 实际上与温度 T 无关，且等于气体在温度 $T\approx 0\mathrm{K}$ 时的费米能量 ε_F：$\mu\approx\mu(T\approx 0\mathrm{K})=\varepsilon_F$．这样，利用式(3)，式(6)化为

$$J = \frac{4\pi}{h^3}emk^2T^2\exp\left(-\frac{\Phi + eV}{kT}\right) \tag{7}$$

如果把金属中的电子气体看作是经典理想气体，遵守玻尔兹曼统计，则式(6)仍然成立．这时，$W=\Phi$．气体逸度 $\lambda=\exp(\mu/kT)=N/z$，N 为金属中的电子数，z 为单粒子配分函数；因而，我们有

$$\lambda = \frac{n}{2}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \tag{8}$$

把式(8)代入式(6)，利用式(3)，我们可得到达板极的热电子流密度为

$$J = ne\left(\frac{k}{2\pi m}\right)^{1/2}T^{1/2}\exp\left(-\frac{\Phi + eV}{kT}\right) \tag{9}$$

在 J 与 T 的关系上，式(9)明显不同于式(7)．实验证明，$W=\varepsilon_F+\Phi$，式(7)是正确的．

9.4　(1) 为什么费米-狄拉克分布适用于金属中的导电电子气体？它怎样修正了电子对比热的贡献．

(2) 金属中的电子遵守费米-狄拉克统计，为什么热发射产生的电子气体遵守麦克斯韦-玻尔兹曼统计．

解　(1) 金属中的导电电子气体对比热容的贡献．在经典统计中，气体的逸度 $\lambda=\exp(\mu/kT)\ll 1$，能量按自由度均分，每个电子对比热的贡献都是 $3k/2$．对金属中的电子气体，在常温下有 $\mu/kT\approx 260$，因而在金属中，电子气体的逸度 $\exp(\mu/kT)\gg 1$．即在常温下，金属中的电子气体为强简并费米气体，其性质要用费米-狄拉克分布描述．对金属比热容有贡献的有效电子数为 $N_{\text{eff}}\approx NkT/\varepsilon_F$，$\varepsilon_F$ 是费米能量．这样，电子对比热容的贡献为

$$c = \gamma T \tag{1}$$

式中，$\gamma=3k^2/2\varepsilon_F$．具体计算给出 $\gamma=\pi^2k^2/2\varepsilon_F$．式(1)与实验结果一致；并且由式(1)，当温度 $T\to 0\mathrm{K}$ 时，比热 $c\to 0$．

(2) 热发射产生的电子气体遵守麦克斯韦-玻尔兹曼统计．电子自旋量子数为 1/2，对热发射产生的电子气体，气体逸度

$$\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) = \frac{n}{2}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \tag{2}$$

式中，$n=N/V$ 为电子数密度．金属被加热时，只有一部分能量较大的电子能克服金属势垒而发射出来，并且热发射电子所占有的空间体积，远远大于它们在金属中所占有的空间体积．这导致热发射电子气体的电子数密度远远小于金属内电子气体的密度，使得热发射电子气体的逸度 $\exp(\mu/kT)\ll 1$. 因而热发射电子气体为非简并费米气体，遵守麦克斯韦-玻尔兹曼统计．

9.5　非简并费米气体的气体逸度 $y=g^{-1}n(h^2/2\pi mkT)^{3/2}\ll 1$，式中 $n=N/V$ 为粒子数密度，m 为粒子质量，T 为温度，h 和 k 分别为普朗克常量和玻尔兹曼常量，g 是与"内部结构"(例如自旋)相关的权重因子或简并度．高温低密度费米气体，具有弱简并性质．弱简并费米气体的气体逸度 $\lambda=\exp(\mu/kT)=\exp(-\alpha)<1$，可令 $\lambda=a_1y+a_2y^2+a_3y^3+\cdots$. 假定粒子只做平移运动. (1) 试求展开系数 a_1、a_2、a_3 及弱简并费米气体的化学势. (2) 求配分函数．

解　已知理想费米气体的体积为 V，粒子能量为 ε，与"内部结构"(例如自旋)相关的权重因子或简并度为 g. 气体能态密度为

$$D(\varepsilon)=2\pi gV\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\sqrt{\varepsilon} \tag{1}$$

巨配分函数的对数为

$$\ln\Xi=\sum\nolimits_l g_l\ln[1+\lambda\exp(-\beta\varepsilon_l)]=\int_0^\infty D(\varepsilon)\ln[1+\lambda\exp(-\beta\varepsilon)]d\varepsilon \tag{2}$$

非简并费米气体的气体逸度 $y=g^{-1}n(h^2/2\pi mkT)^{3/2}\ll 1$，$n=N/V$ 为粒子数密度．在弱简并条件下，气体逸度 $\lambda=\exp(\mu/kT)=\exp(-\alpha)<1$，可把式(2)中的对数函数展开成 λ 的幂级数．这样，由式(2)可得

$$\ln\Xi=\frac{N}{y}\sum\nolimits_{l=1}^{\infty}(-1)^{l-1}\frac{\lambda^l}{l^{5/2}} \tag{3}$$

利用式(3)，粒子数 N 为

$$N=-\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}\right)_{\beta,V}=\lambda\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\lambda}\right)_{T,V}=\frac{N}{y}\sum\nolimits_{l=1}^{\infty}(-1)^{l-1}\frac{\lambda^l}{l^{3/2}} \tag{4}$$

由式(4)可得

$$y=\sum\nolimits_{l=1}^{\infty}(-1)^{l-1}\frac{\lambda^l}{l^{3/2}} \tag{5}$$

(1) 弱简并费米气体的化学势．令气体逸度

$$\lambda=\sum\nolimits_{l=1}^{\infty}a_ly^l \tag{6}$$

把式(6)代入式(5)，由方程两边 y 的同次幂的系数相等可得

$$\begin{aligned}a_1&=1\\ a_2&=1/2\sqrt{2}=0.3536\\ a_3&=1/4-1/3\sqrt{3}=0.05755\end{aligned} \tag{7}$$

由式(6)和(7)，我们可得

$$\mu=kT\ln\lambda=kT(\ln y+0.3536y-4.950\times10^{-3}y^2) \tag{8}$$

(2) 弱简并费米气体的巨配分函数．由式(3)、(6)和(7)，我们可得

$$\Xi = \exp\left\{N\left[1 + \frac{y}{4\sqrt{2}} - \left(\frac{2}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{8}\right)y^2 + \cdots\right]\right\} \tag{9}$$

巨配分函数比配分函数容易处理，这使它有了重要的应用价值．在量子统计效应或粒子间的相互作用有重要影响时，利用巨配分函数特别有效．利用巨配分函数讨论理想费米气体和理想玻色气体的量子统计效应，就是重要的实例．

9.6　已知弱简并费米气体巨配分函数的对数为

$$\ln\Xi = N\left[1 + \frac{y}{4\sqrt{2}} - \left(\frac{2}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{8}\right)y^2 + \cdots\right]$$

式中，y 是非简并费米气体的逸度：$y=g^{-1}n(h^2/2\pi mkT)^{3/2}\ll 1$，$n=N/V$ 为粒子数密度，m 为粒子质量，T 为温度，h 和 k 分别为普朗克常量和玻尔兹曼常量，g 是与"内部结构"(例如自旋)相关的权重因子或简并度．弱简并费米气体的化学势为

$$\mu = kT(\ln y + 0.3536y - 4.950 \times 10^{-3}y^2)$$

式中，T 为气体温度．试用温度 T，粒子数 N 及 y 给出弱简并费米气体的内能 U、压强 p、熵 S、自由能 F 及焓 H.

解　已知弱简并费米气体巨配分函数的对数为

$$\ln\Xi = N\left[1 + \frac{y}{4\sqrt{2}} - \left(\frac{2}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{8}\right)y^2 + \cdots\right] \tag{1}$$

式中，y 是非简并费米气体的气体逸度：$y=g^{-1}n(h^2/2\pi mkT)^{3/2}\ll 1$，$n=N/V$ 为粒子数密度，m 为粒子质量，T 为温度，h 和 k 分别为普朗克常量和玻尔兹曼常量，g 是与"内部结构"(例如自旋)相关的权重因子或简并度．关系式 $pV=kT\ln\Xi$ 是统计力学与热力学间的重要桥梁或纽带．利用这个式子，由式(1)，弱简并费米气体的压强为

$$p = nkT(1 + 0.1768y - 3.300 \times 10^{-3}y^2) \tag{2}$$

式(2)是弱简并费米气体的物态方程．

非相对论理想气体的内能 $U=3pV/2$. 利用式(2)可得，弱简并费米气体的内能

$$U = \frac{3}{2}NkT(1 + 0.1768y - 3.300 \times 10^{-3}y^2) \tag{3}$$

对经典理想气体，$pV=NkT$，内能 $U=3NkT/2$，$(\partial U/\partial n)_{N,T}=0$；这表示经典理想气体的粒子间没有相互作用势能，没有作用力．因为 $y\propto n$，对理想费米气体，由式(3)，我们可得 $(\partial U/\partial n)_{N,T}>0$；这意味着理想费米气体具有"排斥势能"，理想费米气体的粒子间有"排斥力"．这是一种"宏观量子效应"．又，已知弱简并费米气体的化学势为

$$\mu = kT(\ln y + 0.3536y - 4.950 \times 10^{-3}y^2) \tag{4}$$

由式(1)～(4)可得，弱简并费米气体的熵 $S=(pV-N\mu+U)/T$ 为

$$\begin{aligned} S &= Nk\left[2.5 - \ln y + \frac{y}{8\sqrt{2}} - \left(\frac{2}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{8}\right)y^2\right] \\ &= \frac{5}{2}Nk(1 - 0.4\ln y + 3.536 \times 10^{-2}y - 1.320 \times 10^{-3}y^2) \end{aligned} \tag{5}$$

由式(5)，弱简并费米气体的可逆绝热过程即等熵过程，是参数 y 不变的过程，即等 y 过程．由式(3)与式(5)，弱简并费米气体的自由能 $F=U-TS$ 为

$$F = -NkT(1 - \ln y - 0.177y + 1.650 \times 10^{-3}y^2) \tag{6}$$

利用 $U=3pV/2$，$pV=kT\ln\Xi$ 及式(1)，弱简并费米气体的焓 $H=U+pV$ 为

$$H = \frac{5}{2}kT\ln\Xi = \frac{5}{2}NkT(1 + 0.1768y - 3.300 \times 10^{-3}y^2) \tag{7}$$

9.7 证明理想费米气体的熵可表示为

$$S = -k\sum_j[f_j\ln f_j + (1 - f_j)\ln(1 - f_j)]$$

式中，f_j 为量子态 j 上的粒子数．求在 $f_j \ll 1$ 时，熵的约化表达式．

证 证法一：已知 ε_j 和 f_j 分别为单粒子量子态 j 的能量及占有数，$\beta=1/kT$，T 和 μ 分别为气体的温度与化学势，k 是玻尔兹曼常量，费米气体的最概然分布为

$$f_j = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] + 1} \tag{1}$$

由式(1)可得

$$\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] = \frac{1 - f_j}{f_j} \tag{2}$$

$$\varepsilon_j - \mu = kT[\ln(1 - f_j) - \ln f_j] \tag{3}$$

由式(1)，费米气体的粒子数为

$$N = \sum_j \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] + 1} \tag{4}$$

费米气体的内能为

$$U = \sum_j \frac{\varepsilon_j}{\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] + 1} \tag{5}$$

因 $pV=kT\ln\Xi$，费米气体的巨势 $J=-pV$ 为

$$J = -kT\sum_j \ln\{1 + \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)]\} \tag{6}$$

由式(4)～(6)，我们可得费米气体的熵 $S=(U-N\mu-J)/T$ 为

$$S = -k\sum_j[f_j\ln f_j + (1 - f_j)\ln(1 - f_j)] \tag{7}$$

式中，对单粒子状态 j 求和．

证法二：已知 ε_i、g_i、N_i 分别为单粒子能级 i 的能量、简并度及占有数．对给定的分布 $\{\varepsilon_i, g_i, N_i\}$，费米气体的微观状态数为

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{N_i! \cdot (g_i - N_i)!} \tag{8}$$

由式(8)，按照熵的玻尔兹曼公式，$S=k\ln W$，费米气体的熵为

$$S = k\sum_i[\ln g_i! - \ln N_i! - \ln(g_i - N_i)!] \tag{9}$$

假定 $g_i \gg 1$，$N_i \gg 1$，并且 $g_i - N_i \gg 1$，可以用 Sterling 近似公式，则式(9)可化为

$$S = -k\sum_i g_i[(N_i/g_i)\ln(N_i/g_i) + (1 - N_i/g_i)\ln(1 - N_i/g_i)] \tag{10}$$

式中，对单粒子能级 i 求和．$f_i=N_i/g_i$ 为能级 i 上每个单粒子状态的占有数．按对单粒子状态 j 求和，则由式(10)，理想费米气体的熵为

$$S = -k\sum_j[f_j\ln f_j + (1 - f_j)\ln(1 - f_j)] \tag{11}$$

式中，$f_j=N_j/g_j$ 为单粒子量子态 j 上的占有数．当 $f_j\ll1$ 时，式(11)化为

$$S=-k\sum_j f_j\ln f_j+Nk \tag{12}$$

式(12)是由全同性粒子构成的玻尔兹曼气体的熵的表达式．

9.8　如果声子(声波的量子)遵守费米-狄拉克统计而不是玻色-爱因斯坦统计，固体比热容的德拜理论应当怎样改变．试在这种假设下，对于比德拜温度 T_D 非常低及非常高的温度 T，求比热容与温度的关系，不须计算常数因子．

解　设纵向声速与横向声速分别为 v_l 和 v_t，固体体积为 V. 在圆频率 ω 与 $\omega+d\omega$ 间，声子气体的状态数为

$$D(\omega)d\omega=B\omega^2d\omega \tag{1}$$

式中

$$B=\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{v_l^3}+\frac{2}{v_t^3}\right) \tag{2}$$

利用式(1)，由

$$\int_0^{\omega_D}D(\omega)d\omega=3N \tag{3}$$

可得德拜频率为

$$\omega_D=(9N/B)^{1/3} \tag{4}$$

如果声子遵守费米-狄拉克统计而不是玻色-爱因斯坦统计，则固体的内能为

$$U=U_0+\int_0^{\omega_D}\frac{\hbar\omega D(\omega)d\omega}{\exp(\hbar\omega/kT)+1}=U_0+9NkTx^{-3}\int_0^x\frac{y^3dy}{\exp(y)+1} \tag{5}$$

式中，$x=\hbar\omega_D/kT=T_D/T$，$T_D=\hbar\omega_D/k$ 为德拜温度；$y=\hbar\omega/kT$. 当 $T\gg T_D$ 时，$x\ll1$，$\exp(y)\approx1$，式(5)化为

$$U\approx U_0+\frac{9}{8}N\hbar\omega_D=U_0+\frac{9}{8}NkT \tag{6}$$

这时，定容比热容 $c_v\approx0$. 当 $T\ll T_D$ 时，$x\gg1$，我们可取

$$a=\int_0^x\frac{y^3dy}{\exp(y)+1}\approx\int_0^\infty\frac{y^3dy}{\exp(y)+1}=\frac{7}{8}P(4)P(4)=\frac{7\pi^4}{80} \tag{7}$$

式(5)化为

$$U=U_0+9aNkTx^{-3}=U_0+9aNkT^4/T_D^3 \tag{8}$$

这时，定容比热容为

$$c_v=36aNk\left(\frac{k}{\hbar\omega_D}\right)^3T^3=\frac{63\pi^4}{20}\left(\frac{T}{T_D}\right)^3Nk \tag{9}$$

对遵守玻色-爱因斯坦统计的声子气体，固体的内能为

$$U=U_0+\int_0^{\omega_D}\frac{\hbar\omega D(\omega)d\omega}{\exp(\hbar\omega/kT)-1}=U_0+9NkTx^{-3}\int_0^x\frac{y^3dy}{\exp(y)-1} \tag{10}$$

当 $T\gg T_D$ 时，$x\ll1$，$\exp(y)\approx1+y$，式(10)化为

$$U=U_0+3NkT \tag{11}$$

这时，定容比热容与温度无关：$c_v=3Nk\neq0$. 当 $T\ll T_D$ 时，$x\gg1$，我们可取

$$b=\int_0^x\frac{y^3dy}{\exp(y)-1}\approx\int_0^\infty\frac{y^3dy}{\exp(y)-1}=\frac{\pi^4}{15} \tag{12}$$

式(10)化为

$$U = U_0 + 9bNkTx^{-3} \tag{13}$$

这时,定容比热容与温度的三次方成正比:

$$c_v = 36bNk\left(\frac{k}{\hbar\omega_D}\right)^3 T^3 = \frac{12\pi^4}{5}\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 Nk \tag{14}$$

两种统计给出的比热容,在高温下明显不同;在低温下,都与 T^3 成正比,比例系数略有不同.

9.9 一理想费米气体的粒子数为 N,体积为 V,能量为 E. 粒子的态矢量为 $|i,j,s\rangle$,其中 i 和 j 是轨道量子数,s 为自旋量子数,可取 1/2 和 −1/2 两个值. 粒子的能级 ε_i 只依赖量子数 i,因而是简并的,简并度为 g_i. 假设每一个量子态上最多只能有一个粒子,并且轨道量子数 i 和 j 相同的两个量子态 $|i,j,1/2\rangle$ 和 $|i,j,-1/2\rangle$ 不能同时被占据. 如果气体处在热力学平衡态,试导出占据在能级 ε_i 上的粒子数 N_i 的表达式.

解 设能级 ε_i 上的粒子数为 N_i. 则气体的粒子数为

$$N = \sum_i N_i \tag{1}$$

气体的能量为

$$E = \sum_i N_i \varepsilon_i \tag{2}$$

因为对于同一对 i 和 j,自旋可以有两种不同的取向,并且量子态 $|i,j,1/2\rangle$ 和 $|i,j,-1/2\rangle$ 不能同时被占据,故对于一个给定的分布 $\{\varepsilon_i, g_i, N_i\}$,气体的微观状态数为

$$W = \prod_i \left[\frac{(g_i/2)!}{N_i!\cdot(g_i/2 - N_i)!} 2^{N_i}\right] \tag{3}$$

按等概率原理或最概然原理,决定最概然分布或平衡分布的方程为

$$\frac{\partial}{\partial N_i}\left[\ln W + \alpha\left(N - \sum_i N_i\right) + \beta\left(E - \sum_i N_i\varepsilon_i\right)\right] = 0 \tag{4}$$

式中,α 和 β 为两个 Lagrange 不定乘子. 假定 $N_i \gg 1$,$g_i/2 - N_i \gg 1$,可以利用 Stirling 近似,则由式(3)和(4)可得

$$N_i = \frac{g_i}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_i) + 2} \tag{5}$$

式中,$\alpha = -\beta\mu$,$\beta = 1/kT$,T 和 μ 分别是气体的温度与化学势,k 是玻尔兹曼常量.

9.10 (1) 陈述麦克斯韦-玻尔兹曼(MB)统计与费米-狄拉克(FD)统计基本假设之间的区别.

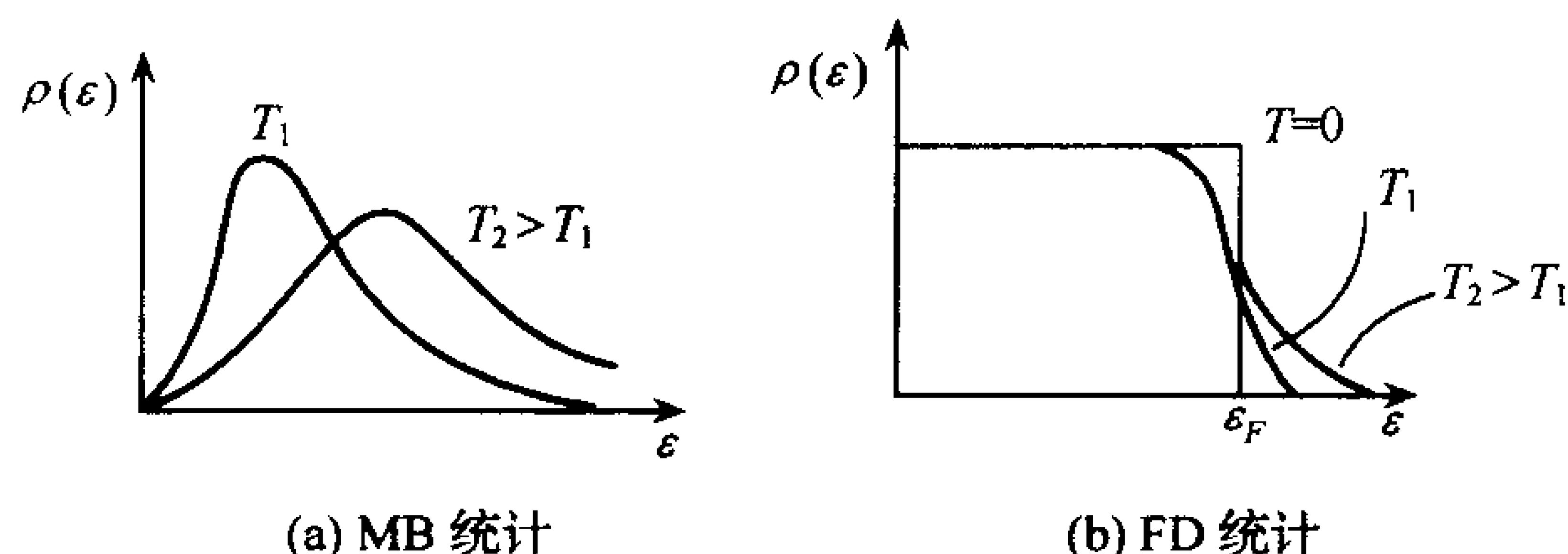
(2) 作出由 MB 统计及 FD 统计所支配的自由粒子系统在两不同温度时的能量草图,须指出哪条曲线对应较高的温度;

(3) 简单解释金属比热的实验值与 MB 统计预言值之间的差异. FD 统计是怎样克服此困难的.

解 (1) FD 统计不同于 MB 统计的两个假设:(i) 全同性原理:微观粒子是不可区分的;(ii) 泡利不相容原理:同一个微观态上最多只能占据一个费米子. 但在非简并性极限下,FD 统计趋向 MB 统计.

(2) 用 $\rho(\varepsilon)$ 表示单位能量间隔中的粒子数或能级 ε 上的粒子数. 所求的能量草图如

图 9.2 所示．



(a) MB 统计　　(b) FD 统计

图 9.2

（3）根据 MB 统计（或能量均分定理），一个自由电子对金属热容量的贡献应当为 $\frac{3}{2}k$，这与实际不符．实验发现，除在极低温下，金属中自由电子的热容量基本上可以忽略；低温时电子对比热容的贡献正比于温度 T. FD 统计引进泡利不相容原理，对此问题作了解释．

9.11　指出下列各问题需要用什么统计处理（经典玻尔兹曼统计或费米-狄拉克统计，或玻色-爱因斯坦统计），并半定量地解释其原因：

（1）室温和大气压下，氦 He^4 的密度；

（2）室温下铜中电子的密度；

（3）室温下，半导体锗中电子和空穴的浓度（锗的能带间距为 1eV）.

解　（1）用玻尔兹曼统计，因为气体逸度

$$\exp(\mu/kT) = n\lambda^3 = \frac{p}{kT}\cdot\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \approx 3\times 10^{-6} \ll 1$$

（2）用费米-狄拉克统计．因为电子是费米子，铜中电子气的费米能级为 1eV，相当于一万度的高温．电子气在室温（低温）下是强简并的．

（3）用玻尔兹曼统计．因为室温难以激发载流子越过 1eV 的能带间距，$kT<\Delta E$，气体逸度 $\exp(\mu/kT)\ll 1$.

9.12　理想电子气中，单电子态的平均粒子数为

$$N_i = \frac{1}{e^{(E_i-\mu)/kT}+1}$$

其中，E_i 为态 i 的能量．

（1）求用粒子数密度 n 和其他常数表示化学势 μ 的公式；

（2）证明上述表达式在 $n\lambda^3\ll 1$ 时化成玻尔兹曼公式，其中 λ 为热运动的德布罗意波长；

（3）在 $T=0\text{K}$ 和 $T=\mu/5k$ 时画出 N_i 随 E_i 的变化图，标出两轴上的主要点．

解　（1）粒子数密度为

$$n=\int\frac{4\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\,\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}d\varepsilon = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\cdot\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int\frac{\sqrt{x}}{e^{-\mu/kT}\cdot e^x+1}dx$$

热运动的德布罗意波长为

$$\lambda=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{-1/2}$$

故有

$$n\lambda^3=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{\sqrt{x}}{\mathrm{e}^{-\mu/kT}\mathrm{e}^x+1}\mathrm{d}x$$

这就是用隐式表达的 μ 的公式．

(2) 当 $n\lambda^3\ll1$ 时，上式积分中的因子必有

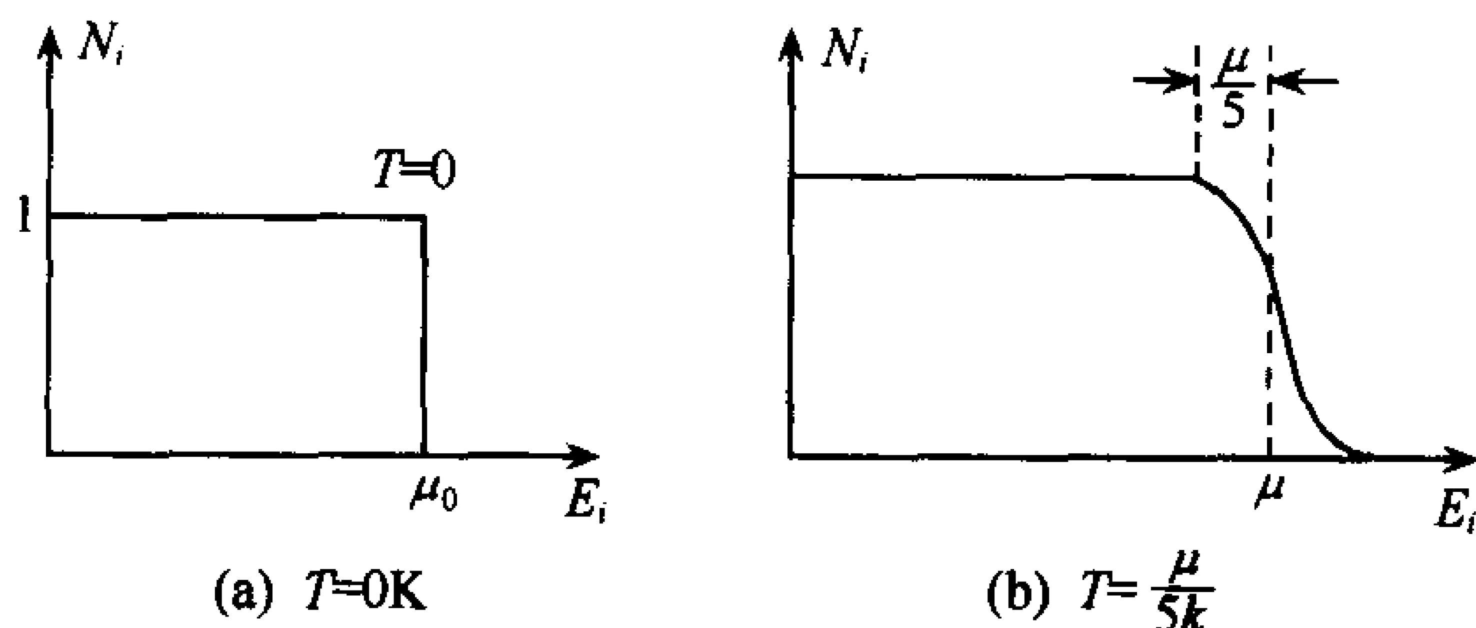
$$\mathrm{e}^{-\mu/kT}\gg1$$

这时

$$N_i=\frac{1}{\mathrm{e}^{(E_i-\mu)/kT}+1}\approx\mathrm{e}^{\mu/kT}\cdot\mathrm{e}^{-E_i/kT}$$

化成玻尔兹曼分布．

(3) N_i 随 E_i 的变化图如图 9.3 所示．



(a) T=0K　　(b) $T=\frac{\mu}{5k}$

图 9.3

9.13 一系统由电子数为 N 的"无相互作用"电子组成，每个电子可以占据 $\varepsilon=-E_d$ 的一个束缚态，或成为一个自由电子，$\varepsilon=\frac{p^2}{2m}$.

(1) 计算在能量连续谱处电子的态密度；

(2) 求低温近似下的化学势；

(3) 低温近似下求自由电子数．

解 设每个束缚态最多可以容纳一对自旋相反的电子，并设束缚态数为 $N/2$，即 $T=$ 0K 时，束缚态全部被填满，并且自由态没有电子．当 T 很小时，自由态只有少许电子，故可以用弱简并近似．

(1) 自由电子态密度为

$$D(\varepsilon)=\frac{4\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}$$

(2)、(3) 束缚态上的电子数

$$N_b=\frac{N}{\mathrm{e}^{-(Ed+\mu)/kT}+1}$$

即

$$\frac{N-N_b}{N_b}=\mathrm{e}^{-E_d/kT}\mathrm{e}^{-\mu/kT}\tag{1}$$

(3) 自由态上的电子数，用弱简并近似，有

$$N_f = \int_0^\infty D(\varepsilon) e^{\mu/kT} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = N_c e^{\mu/kT} \tag{2}$$

其中，

$$N_c = 2\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}$$

由式(1)和(2)得

$$\frac{N_f(N - N_b)}{N_b} = N_c e^{-E_d/kT}$$

由于 $N_b + N_f = N$，$N_b \approx N$，故有

$$N_f^2 = NN_c e^{-E_d/kT}, \quad 即\ N_f = \sqrt{NN_c} e^{-E_d/2kT} \tag{3}$$

把式(3)代入式(2)得

$$\mu = kT \ln \frac{N_f}{N_c} = \frac{kT}{2} \ln \frac{N}{N_c} - \frac{E_d}{2}$$

9.14 (1) 由电子组成的体系，设电子间无相互作用．证明任何温度 T 下，在化学势 μ 以上 Δ 处找到电子的概率同 μ 以下 Δ 处没有电子的概率相等；

(2) 设态密度 $D(\varepsilon)$ 为(图 9.4)

$$D(\varepsilon) = \begin{cases} a(\varepsilon - \varepsilon_g)^{1/2}, & \varepsilon > \varepsilon_g \\ 0, & 0 < \varepsilon < \varepsilon_g \\ b(-\varepsilon)^{1/2}, & \varepsilon < 0 \end{cases}$$

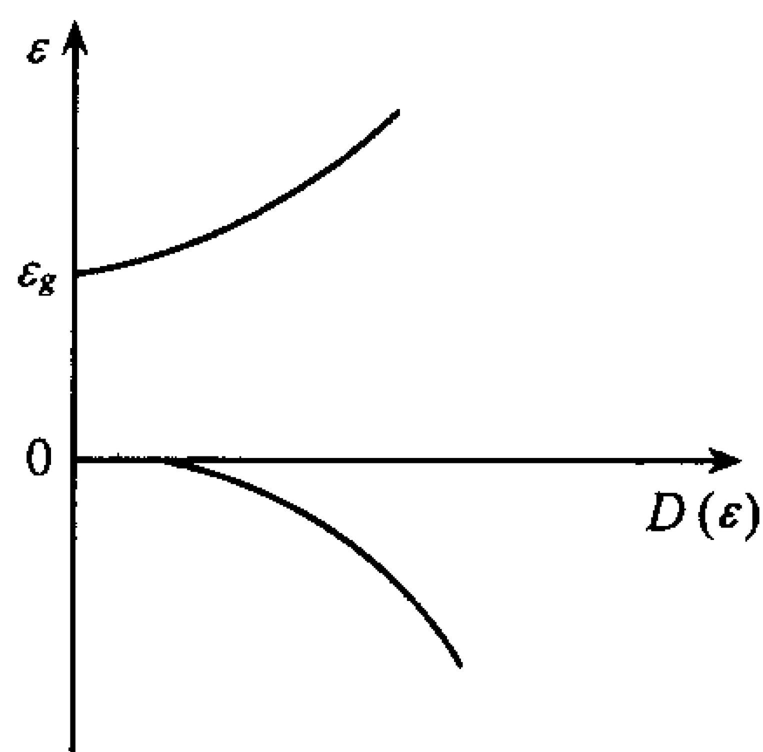


图 9.4

$T=0$K 时，所有 $\varepsilon<0$ 的状态都被占据，其他各态全部空着．当 $T>0$K 时，$\varepsilon>0$ 的某些状态被占，$\varepsilon<0$ 的某些状态空着．如 $a=b$，求 μ 的位置．如 $a\neq b$，写出定 μ 的方程，并定性讨论 $a>b$ 和 $a<b$ 时 μ 的位置；

(3) 如果单位体积内有多于 $\varepsilon<0$ 的状态所能容纳的电子 n_d，$T=0$K 时确定 μ 的方程是什么？当 T 增加时，μ 的位置如何变动？

解 (1) 由费米分布，ε 被占据的概率为

$$F(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$$

所以，在 $\varepsilon=\mu+\Delta$ 处，找到电子的概率为

$$F(\mu + \Delta) = \frac{1}{e^{\beta\Delta} + 1}$$

在 $\varepsilon=\mu-\Delta$ 处，没有电子的概率为

$$1 - F(\mu - \Delta) = \frac{1}{e^{\beta\Delta} + 1}$$

两种概率相等．

(2) 当 $T>0$K 时，将有电子从 $\varepsilon<0$ 的态激发到 $\varepsilon>\varepsilon_g$ 的态，即在 $\varepsilon<0$ 的某些态产生空穴，在 $\varepsilon>\varepsilon_g$ 的某些态有电子占据．$\varepsilon>\varepsilon_g$ 的电子数

$$n_e=\int_{\varepsilon_g}^{\infty}D(\varepsilon)\,\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}d\varepsilon=\int_{\varepsilon_g}^{\infty}a(\varepsilon-\varepsilon_g)^{1/2}\,\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}d\varepsilon$$

$\varepsilon<0$ 的空穴数

$$n_p=\int_{-\infty}^{0}D(\varepsilon)[1-F(\varepsilon)]d\varepsilon=\int_{-\infty}^{0}b(-\varepsilon)^{1/2}\,\frac{1}{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}+1}d\varepsilon$$

由 $n_e=n_p$，且当 $a=b$ 时，求得：$\mu=\varepsilon_g/2$. 当 $a\neq b$ 时，由 $n_e=n_p$ 得定 μ 的方程为

$$\frac{a}{b}=\frac{e^{\beta(\varepsilon+\varepsilon_g-\mu)}+1}{e^{\beta(\varepsilon+\mu)}+1}$$

当 $a>b$ 时，$\dfrac{e^{\beta(\varepsilon+\varepsilon_g-\mu)}+1}{e^{\beta(\varepsilon+\mu)}+1}>1$，有

$$\varepsilon+\varepsilon_g-\mu>\varepsilon+\mu$$

故 $\mu<\frac{1}{2}\varepsilon_g$，$\mu$ 向低能方向移动．当 $a<b$ 时，$\mu>\frac{1}{2}\varepsilon_g$，$\mu$ 向高能方向移动．

(3) $T=0$K 时，由

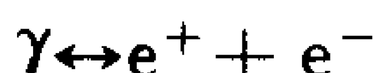
$$\int_{\varepsilon_g}^{\mu}a(\varepsilon-\varepsilon_g)^{1/2}d\varepsilon=n_d$$

得

$$\mu=\varepsilon_g+\left(\frac{3n_d}{2a}\right)^{2/3}$$

当 T 增加时，μ 向低能方向移动．

9.15　考虑一个体积为 V，其中含有正负电子对及光子的盒子，它在温度 $T=(k\beta)^{-1}$ 处于平衡．假定此平衡由反应



$$\gamma\leftrightarrow e^{+}+e^{-}$$

建立．反应不是在自由空间中发生，但可以认为盒壁起着催化作用．除引起反应外，忽略壁的作用．求

(1) 费米子的化学势；

(2) 在两种极限 $kT\gg m_ec^2$ 及 $kT\ll m_ec^2$ 下的正负电子对的平均数；

(3) 如果物质-反物质不平衡，则忽略壁的作用不是严格允许的．如果这种不平衡使电子产生一个不为零的化学势 $\mu\neq0$，问正电子的化学势是多少？

(4) 计算存在这种不平衡时，此系统在极限 $kT\gg\mu\gg m_ec^2$ 下的净电荷(计算结果允许表示成无量纲定积分).

解　(1) 化学反应 A↔B+C 处于平衡时，$\mu_A=\mu_B+\mu_C$，因为光子气体的化学势 $\mu_\gamma=0$，因此我们有 $\mu_{e^+}+\mu_{e^-}=0$. 又由于粒子-反粒子对称，$\mu_{e^+}=\mu_{e^-}$，最后我们有

$$\mu_{e^+}=\mu_{e^-}=0$$

(2) 对极限 $kT\gg m_ec^2$，忽略电子质量并令 $E=cp$，则

$$N_{e^-}=\frac{2V}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3\boldsymbol{p}\,\frac{1}{e^{\beta cp}+1}=\frac{V(kT)^3}{\pi^2(\hbar c)^3}\int_0^{\infty}\frac{x^2dx}{e^x+1}=N_{e^+}$$

对极限 $kT\ll m_ec^2$，费米因子 $1/\left[\exp\left(\beta\sqrt{(cp)^2+(m_ec^2)^2}\right)+1\right]$分母中的 1 可以忽略，并且可以作近似

$$\varepsilon_p \equiv \sqrt{(cp)^2+(m_e c^2)^2} \approx m_e c^2 + p^2/2m$$

由此可得

$$N_{e^\pm} = \frac{2V}{h^3}\int_0^\infty 4\pi p^2 e^{-\beta m_e c^2} e^{-\beta p^2/2m_e} dp = 2V\left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-m_e c^2/kT}$$

(3) 因为 $\mu_{e^+}+\mu_{e^-}=0$,故 $\mu_{e^+}=-\mu_{e^-}=-\mu$.

(4) 电荷量

$$q = (-e)(N_{e^-} - N_{e^+})$$

其中,

$$N_{e^\pm} = \frac{8\pi V}{h^3}\int_0^\infty \frac{p^2 dp}{e^{\beta(\varepsilon_p \mp \mu)}+1}$$

由于 $\beta\mu \ll 1$,可作展开 $e^{\pm\beta\mu}\approx 1\pm\beta\mu$,因此

$$q = \frac{-e\cdot 8\pi V}{h^3}\int_0^\infty p^2 dp\left[\frac{1}{e^{-\beta\mu}e^{\beta\varepsilon_p}+1} - \frac{1}{e^{\beta\mu}e^{\beta\varepsilon_p}+1}\right]$$

$$= -\frac{16\pi eV}{h^3c^3}(kT)^2\mu\int_0^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x+1)^2}dx$$

式中,$x=\beta\varepsilon_p=\beta cp$.

9.16　处在均匀外磁场 B_z 下的自由电子系统,略去电子的自旋.通过计算下列各量证明同经典轨道相比,轨道量子化影响高温极限下抗磁性的计算.

(1) 量子化能级的简并度;

(2) 巨配分函数;

(3) 高温极限下的磁化率 χ.

解　(1) 设电子装在一个体积为 L^3 的立方体中.没有外磁场时,在 p_x 和 p_y 附近 $dp_x dp_y$ 范围内的能级数为 $\frac{L^2}{h^2}dp_x dp_y$.当加上外磁场 B_z 时,电子在 x-y 平面上做圆周运动,角频率为 $\frac{eB}{mc}$,可视为量子化谐振子,电子的能级为

$$\hbar\frac{eB}{mc}\left(l+\frac{1}{2}\right)+\frac{1}{2m}p_z^2,\quad l=0,1,2,\cdots$$

没有外磁场时 $dp_x dp_y$ 内的诸能级合并成一个谐振子的能级.于是得到谐振子能级的简并度为

$$\frac{L^2}{h^2}\iint_A dp_x dp_y = \frac{L^2}{h^2}\int_A 2\pi p dp = \frac{L^2 eB}{hc}$$

其中,积分限 A 代表 $2\mu_B Bl < \frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2) < 2\mu_B B(l+1)$,$\mu_B=\frac{e\hbar}{2mc}$.

(2) 巨配分函数的对数为

$$\ln\Xi = \sum_n \ln(1+e^{\beta\mu}\cdot e^{-\beta\varepsilon_n})$$

$$= \frac{L}{h}\int_{-\infty}^\infty dp_z\sum_{l=0}^\infty \frac{L^2 eB}{hc}\ln\{1+ze^{-\beta[2\mu_B B(l+1/2)+p_z^2/2m]}\}$$

其中,$z=e^{\beta\mu}$.高温下,$z\ll 1$,故

$$\ln\Xi=\frac{eBV}{h^2c}z\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_z\sum_{l=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-\beta[2\mu_B B(l+1/2)+p_z^2/2m]}=\frac{zV}{\lambda_T^3}\frac{\mu_B B}{kT\sinh x}$$

其中，$\lambda_T=h/\sqrt{2\pi mkT}$ 为热波长，$x=\mu_B B/kT$.

(3) $M=\frac{1}{\beta}\left[\frac{\partial}{\partial B}\ln\Xi\right]_{\mu,V,T}$. 所以，

$$M=\frac{zV}{\lambda_T^3}\mu_B\left[\frac{1}{\sinh x}-\frac{x\cosh x}{\sinh^2 x}\right]$$

又

$$\overline{N}=\left(z\frac{\partial}{\partial z}\ln\Xi\right)_{B,V,T}=\frac{zV}{\lambda_T^3}\frac{x}{\sinh x}$$

故有

$$M=-\overline{N}\mu_B L(x)$$

其中，$L(x)=\coth x-\frac{1}{x}$. 在高温极限下，$kT\gg\mu_B B$，$x\ll 1$，$L(x)=\frac{1}{3}x-\frac{1}{45}x^3+\cdots$，故

$$\overline{N}\approx zV/\lambda_T^3$$

$$M\approx-\overline{N}\mu_B^2 B/3kT$$

$$\chi_\infty=\frac{M}{VB}=-\bar{n}\mu_B^2/3kT$$

其中 $\bar{n}=\overline{N}/V$ 为粒子数密度.

二、温度 $T\approx 0$K 的理想费米气体

9.17　已知电子气体的体积 V，粒子数 N. 试求电子在温度 $T\approx 0$K 时的：

(1) 费米能量；

(2) 费米动量；

(3) 费米温度；

(4) 平均速率.

解　在温度 $T\approx 0$K，电子的最大能量 ε_0 为费米能量 ε_F. 对所有能量 $\varepsilon>\varepsilon_F$ 的状态，占有数 $f(\varepsilon>\varepsilon_F)=0$；对所有能量 $\varepsilon<\varepsilon_F$ 的状态，占有数 $f(\varepsilon<\varepsilon_F)=1$. 在体积 V 内，单粒子能量在 ε 与 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 间的量子态数为

$$D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=4\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon \tag{1}$$

这样，由式(1)及

$$N=\int_0^{\varepsilon_F}D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{2}$$

(1) 可得费米能量为

$$\varepsilon_F=\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3} \tag{3}$$

式中，$n=N/V$ 为气体的粒子数密度.

(2) 由式(3)及 $\varepsilon_F=p_F^2/2m$，可得费米动量为

$$p_F = \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{1/3} h \tag{4}$$

(3) 由式(3)及 $\varepsilon_F = kT_F$，可得费米温度为

$$T_F = \frac{h^2}{2mk}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3} \tag{5}$$

(4) 电子动能 ε 与电子速度 v 的关系是 $\varepsilon = mv^2/2$. 由式(1)，电子在温度 $T \approx 0$K 的平均速率为

$$\bar{v} = \int_0^{\varepsilon_F} vD(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{3}{4}\sqrt{\frac{2\varepsilon_F}{m}} = \frac{3h}{4m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{1/3} \tag{6}$$

9.18　铅 Pb 的密度 $\rho = 11.4\mathrm{g/cm^3}$，原子量 $M = 208\mathrm{g/mol}$；铅的费米能量 $\varepsilon_F = 9.4\mathrm{eV}$. 试求 Pb 的导电电子数密度 n_e，Pb 的原子数密度 n_{Pb}，Pb 的化学价 f.

解　在温度 $T \approx 0$K，费米能量为

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3} \tag{1}$$

式中，n 是导电电子的电子数密度．由式(1)，我们可得 Pb 的导电电子数密度的表达式为

$$n_e = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{2m\varepsilon_F}{h^2}\right)^{3/2} \tag{2}$$

把电子质量 $m = 9.11\times10^{-31}\mathrm{kg}$，普朗克常量 $h = 6.63\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}$，费米能量 $\varepsilon_F = 9.4\mathrm{eV}$ 及 $1\mathrm{eV} = 1.60\times10^{-19}\mathrm{J}$ 等代入式(2)，我们可得 Pb 的导电电子数密度为

$$n_e = 1.30\times10^{29}\mathrm{m^{-3}} = 1.30\times10^{23}\mathrm{cm^{-3}} \tag{3}$$

Pb 的密度 $\rho = 11.4\mathrm{g/cm^3}$，Pb 的原子量 $M = 208\mathrm{g/mol}$，阿伏伽德罗数 $N_A = 6.02\times10^{23}\mathrm{mol^{-1}}$，因此 Pb 的原子数密度 n_{Pb} 为

$$n_{Pb} = \frac{\rho N_A}{M} = 3.30\times10^{28}\mathrm{m^{-3}} = 3.30\times10^{22}\mathrm{cm^{-3}} \tag{4}$$

由式(3)与(4)，Pb 的化学价 f 为

$$f = n_e/n_{Pb} = 4 \tag{5}$$

9.19　(1) 证明：在温度 $T \approx 0$K，三维电子气体的动能 $E_0 = 3N\varepsilon_F/5$，式中，N 为电子数，ε_F 为费米能量；

(2) 在温度 $T \approx 0$K，电子气体的压强 p 与体积 V 的关系是什么？证明：在 $T \approx 0$K 时，电子气体的体积模量 $B = -V(\partial p/\partial V)_N$ 为 $B = 10E_0/9V$.

证　电子的自旋量子数 $s = 1/2$，自旋简并度 $g_s = 2s+1 = 2$. 这样，三维电子气体的能态密度为

$$D(\varepsilon) = 4\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\sqrt{\varepsilon} \tag{1}$$

(1) 在温度 $T \approx 0$K，电子的最大能量 ε_0 是费米能量 ε_F. 利用式(1)，我们可得

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{8\pi}{3}V\left(\frac{2m\varepsilon_F}{h^2}\right)^{3/2} \tag{2}$$

由式(2)可得，在温度 $T \approx 0$K，电子的费米能量为

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3} \tag{3}$$

在温度 $T \approx 0\mathrm{K}$，电子气体的内能为

$$U = E_0 = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \tag{4}$$

(2) 由 $pV = 2U/3$，利用式(3)和(4)，在温度 $T \approx 0\mathrm{K}$，电子气体的压强为

$$p(T \approx 0\mathrm{K}) = \frac{2}{5} \cdot \frac{N\varepsilon_F}{V} = \frac{Nh^2}{5m} \cdot \left(\frac{3N}{8\pi}\right)^{2/3} V^{-5/3} \tag{5}$$

由式(5)，在温度 $T \approx 0\mathrm{K}$，电子气体的体积模量为

$$B = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_N = \frac{5}{3} p(T \approx 0\mathrm{K}) = \frac{10E_0}{9V} = \frac{2}{3} \cdot \frac{N\varepsilon_F}{V} = \frac{Nh^2}{3m}\left(\frac{3N}{8\pi}\right)^{2/3} V^{-5/3} \tag{6}$$

9.20 理想晶体能带中的电子．电子的能量与动量间的关系是各向同性的，但不是抛物型的，而是 $\varepsilon(k) = \sqrt{a + bk^2}$，式中，$\varepsilon$ 与 k 分别为电子的能量与波数，a 与 b 为两个数值因子．

(1) 计算这个能带中的态密度 $D(\varepsilon)$；

(2) 计算费米能量 ε_F；

(3) 在 $T \approx 0\mathrm{K}$，导带与价带在 $k = 0$ 处被能量间隙 $E_g = 2\sqrt{a}$ 分开．假定导带与价带的色散关系具有镜像对称性，能量为 $2E_g$ 的光子能在带间直接感应光学跃迁，见图 9.5．试计算与这一跃迁相应的 k 值．

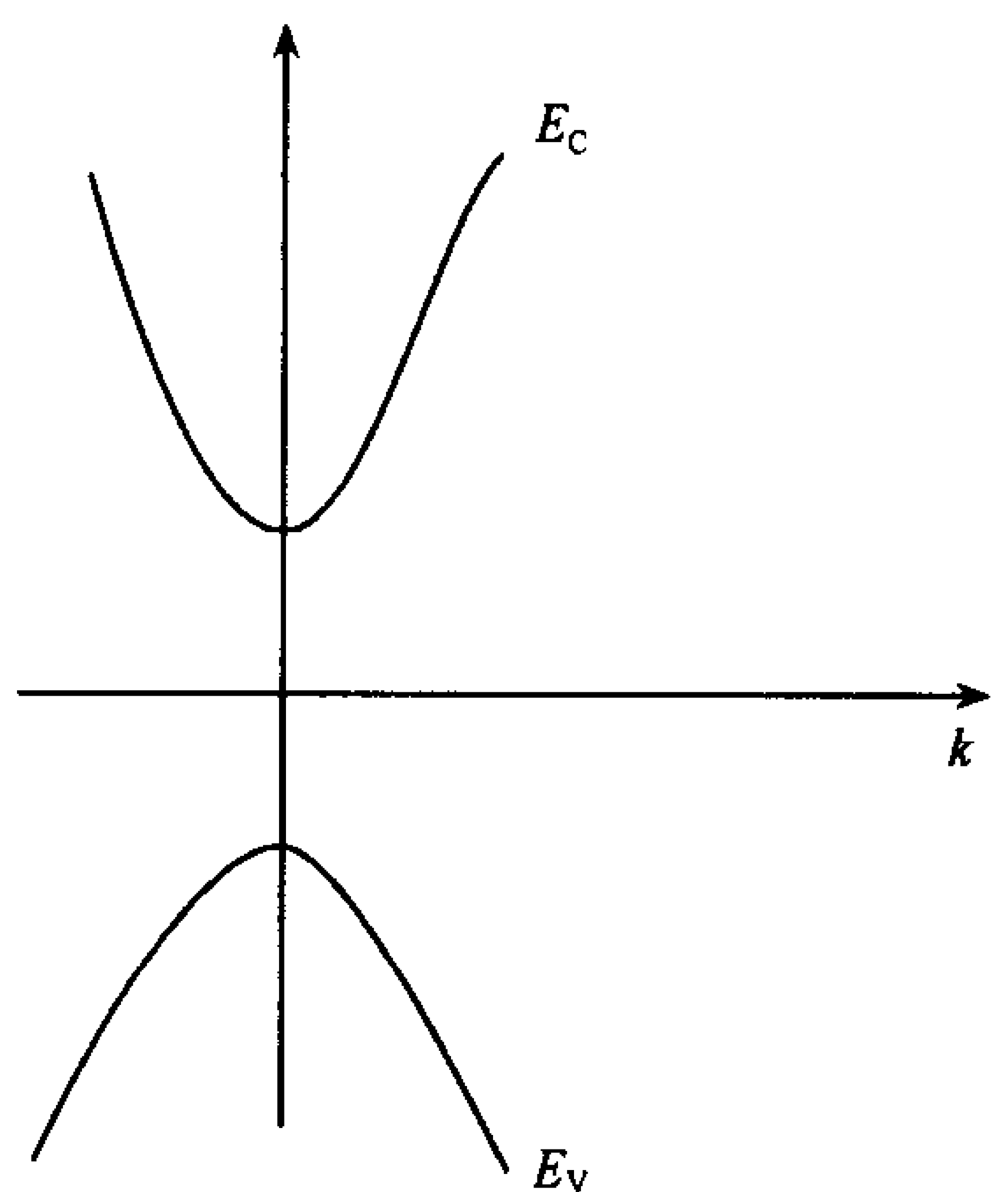


图 9.5

解 由色散关系 $\varepsilon(k) = \sqrt{a + bk^2}$，我们可以反解出波数 k 与电子能量 ε 的关系为

$$k = \sqrt{\frac{\varepsilon^2 - a}{b}} \tag{1}$$

由式(1)，电子的动量为

$$p = \hbar k = \hbar \sqrt{\frac{\varepsilon^2 - a}{b}} \tag{2}$$

(1) 电子气体的能态密度 $D(\varepsilon)$．利用式(2)，我们可得

$$D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=\frac{8\pi}{h^3}Vp^2\mathrm{d}p=\frac{V\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2-a}}{\pi^2b^{3/2}}\mathrm{d}\varepsilon \tag{3}$$

(2) 电子气体的费米能量 ε_F. 在导带底,波数 $k=0$,电子能量为 $\varepsilon_0=\sqrt{a}$. 令 N 为导带中的总电子数,则利用式(3),由

$$\int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_F}D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=N \tag{4}$$

我们可得导带电子的费米能量 ε_F 为

$$\varepsilon_F=\sqrt{(3n\pi^2)^{2/3}b+a} \tag{5}$$

式中,$n=N/V$ 为导带中的电子数密度.

(3) 与光学跃迁相应的波数 k_p. 导带底和价带顶都在波数 $k=0$ 处,两者间有能量间隙 $E_g=2\sqrt{a}$. 感应带间光学跃迁的光子具有的能量是 $\varepsilon_p=2E_g=4\sqrt{a}$. 电子能量 $\varepsilon=\sqrt{a+bk^2}$. 由光子能量等于两倍电子能量 $\varepsilon_p=2\varepsilon$,我们可得波数 k_p 为

$$k_p=\sqrt{\frac{3a}{b}} \tag{6}$$

9.21 假设在某种样品中,电子态密度为

$$D(\varepsilon)=\begin{cases}D_0, \varepsilon>0\\ 0, \quad \varepsilon<0\end{cases}$$

电子总数为 N.

(1) $T=0\mathrm{K}$ 时,求费米能 μ_0;

(2) $T\neq 0\mathrm{K}$ 时,求非简并条件;

(3) 证明强简并时电子比热容与温度成正比.

解 (1) $T=0\mathrm{K}$ 时,$\varepsilon\leqslant\mu_0$ 的低能态都被填满,而 $\varepsilon>\mu_0$ 的态都是空的. 考虑电子 1/2 自旋,每个态上可以有两个电子,所以

$$V\cdot 2D_0\cdot\mu_0=N$$

$$\mu_0=\frac{N}{2VD_0}$$

其中,V 为样品的体积.

(2) 非简并条件要求气体逸度 $\mathrm{e}^{\mu/kT}\ll 1$,这时

$$\frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}\approx \mathrm{e}^{\mu/kT}\cdot\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}$$

在此近似下

$$\frac{N}{V}=\int_0^\infty\frac{2D_0}{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}\mathrm{d}\varepsilon=2D_0\cdot kT\cdot\mathrm{e}^{\mu/kT}$$

故非简并条件为 $kT\gg\left(\dfrac{N}{V}\right)/2D_0=\mu_0$.

(3) $T=0\mathrm{K}$ 时,电子都处在不高于费米能级的状态,无激发;$T\neq 0\mathrm{K}$,但是 $T\ll\dfrac{\mu_0}{k}$时,只有“费米海”表面的电子被激发,$N_{\mathrm{eff}}\approx 2kTVD_0$,每个电子对比热容的贡献是 $c_0=\dfrac{3}{2}k$,故

强简并下，比热 $c\propto T$.

9.22　(1) 有 4.2×10^{21} 个电子，限制在体积为 1cm^3 的盒内，求费米波长和费米能级(以 eV 作单位).

(2) 把电子换成中子，求费米波长和费米能量.

解　(1) 总粒子数

$$N=\frac{2V}{h^3}\frac{4\pi}{3}p_F^3$$

费米波长为

$$\lambda_F=\frac{h}{p_F}=\left(\frac{8\pi V}{3N}\right)^{1/3}=1.25\times10^{-9}\text{m}=12.5\text{Å}$$

费米能量为

$$\varepsilon_F=\frac{p_F^2}{2m}=\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{\lambda_F}\right)^2=1.54\times10^{-19}\text{J}=0.96\text{eV}$$

(2) 电子换成中子，则有

$$\lambda_F'=\lambda_F=12.5\text{Å}$$

$$\varepsilon_F'=\frac{m}{m'}\varepsilon_F=5.2\times10^{-4}\text{eV}$$

9.23　求 $T=0\text{K}$ 时每个费米子的平均能量，已知 ε_F 为费米能量.

解　分两种情况讨论：

(a) $p\ll mc$ 的非相对论粒子(p 为动量，m 为静止质量)，能量为 $\varepsilon=p^2/2\text{m}$，能态密度

$$D(\varepsilon)=\sqrt{\varepsilon}\times\text{常数}$$

于是得粒子平均能量为

$$\bar{\varepsilon}=\frac{\int_0^{\varepsilon_F}\varepsilon\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{\int_0^{\varepsilon_F}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}=\frac{3}{5}\varepsilon_F$$

(b) 对于 $p\gg mc$ 的极端非相对论粒子，则有 $\varepsilon=pc$，因而有

$$D(\varepsilon)=\varepsilon^2\times\text{常数}$$

由此得

$$\bar{\varepsilon}=\frac{\int_0^{\varepsilon_F}\varepsilon^2\cdot\varepsilon d\varepsilon}{\int_0^{\varepsilon_F}\varepsilon^2 d\varepsilon}=\frac{3}{4}\varepsilon_F$$

9.24　推导一维自由电子气体的态密度 $D(\varepsilon)$(假定满足长度为 L 的周期性边界条件). 然后计算 N 个电子的一维系统在绝对零度时的费米能 ε_F.

解　粒子能量 $\varepsilon=\dfrac{p^2}{2m}$，则

$$dp=\left(\frac{m}{2\varepsilon}\right)^{1/2}d\varepsilon$$

考虑到自旋的两个状态，能态密度为

$$D(\varepsilon) = \frac{L(2m)^{1/2}}{h}\varepsilon^{-1/2}$$

在温度 $T=0\text{K}$ 时,电子将占据能量从 0 到费米能 ε_F 的所有状态.

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$$

由此求得

$$\varepsilon_F=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\pi\frac{N}{L}\right)^2$$

9.25 求 $T=0\text{K}$ 时粒子数密度为 n 的自由电子气的化学势. 金属中的传导电子可以看成自由电子气,已知 $n=10^{22}/\text{cm}^3$,求 $T=0\text{K}$ 时传导电子的化学势 μ.

解 由态密度

$$D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{4\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon$$

得粒子数密度

$$n = \int_0^{\mu_C}\frac{4\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{2m\mu_0}{h^2}\right)^{3/2}$$

因而

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}$$

对于 $n=10^{22}/\text{cm}^3=10^{28}/\text{m}^3$,有

$$\mu_0 = 2.7\times10^{-19}\text{J} = 1.7\text{eV}$$

9.26 (1) 体积 V 内 N 个电子形成无相互作用的费米气,$T=0\text{K}$ 时,求电子的最大动能;

(2) 边长为 100 Å 的立方体铜里的价电子组成费米气,求这费米气基态能量与第一激发态能量之差 $\Delta\varepsilon$;

(3) 比较 $\Delta\varepsilon$ 和 $T=1\text{K}$ 时的 kT. 已知铜的密度和原子量分别是 $\rho=8.93\text{g/cm}^3$, $A=63.5$.

解 (1) $T=0\text{K}$,费米分布为

$$f = \begin{cases}1, & \varepsilon<\varepsilon_F\\ 0, & \varepsilon>\varepsilon_F\end{cases}$$

量子态密度为

$$D(\varepsilon) = \frac{4\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}$$

所以

$$\frac{N}{V}=\int_0^{\varepsilon_F}\frac{4\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon$$

由此可得费米能量为

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}$$

（2）在边长 $a=100\text{Å}$ 的立方体铜中，自由电子数 $N=2\rho N_A a^3/M=1.69\times10^5$，式中，$M=63.5\text{g/mol}$ 是铜的摩尔质量．当电子数改变 ΔN 时，费米能量的改变量

$$\Delta\varepsilon_F=\frac{2}{3}\frac{\varepsilon_F}{N}\Delta N$$

取 $\Delta N=1$，可得费米气体第一激发态与基态之间的能量差为

$$\Delta\varepsilon=\frac{2}{3}\frac{\varepsilon_F}{N}=4.4\times10^{-24}\text{J}$$

（3）当 $T=1\text{K}$ 时，$kT=1.4\times10^{-23}\text{J}$. 这样，当 $T=1\text{K}$ 时，

$$\frac{\Delta\varepsilon}{kT}=0.32$$

9.27　（1）对于 $T=0\text{K}$ 的无相互作用、自旋为$\frac{1}{2}$的简并费米气，求体积 V 内 N 个这种粒子的能量；

（2）如果有一个系统（不一定是自由气体），在 $T=0\text{K}$ 时，其能量由上式给出，如何求其压力？

（3）由此求出气体的压力，并证明它与用分子运动论算出的结果相同；

（4）列举并简要解释金属的两种性质，可以定性地用自由电子气模型解释，但不能用经典统计解释．另举一例，用自由电子气模型亦不能解释．

解　（1）在能量 ε 与 $\varepsilon+d\varepsilon$ 间的电子态数为

$$D(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon$$

因此，总电子数为

$$N=\frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^{\varepsilon_F}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon=\frac{8\pi V}{3}\left(\frac{2m\varepsilon_F}{h^2}\right)^{3/2}$$

费米气体的总能量为

$$\overline{E}=\frac{4\pi}{h^3}V\int_0^{\varepsilon_F}(2m)^{3/2}\varepsilon\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon=\frac{3}{5}N\varepsilon_F=\frac{3N}{5}\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}$$

（2）由热力学关系

$$\left(\frac{\partial\overline{E}}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$$

$T=0\text{K}$ 时，压强为

$$p=-\left(\frac{\partial\overline{E}}{\partial V}\right)_T=\frac{2\overline{E}}{3V}$$

（3）设速度分布是 $D(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v}$，则在 $\boldsymbol{v}\sim\boldsymbol{v}+d\boldsymbol{v}$ 内单位时间内打到单位面积器壁上的分子数为 $nv_xD(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v}$．由于这些分子的碰撞，器壁单位面积所受的力为

$$dp=n\cdot2mv_x^2D(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v}$$

故压强为

$$p=\int_{v_x>0}nD(\boldsymbol{v})\cdot2mv_x^2d\boldsymbol{v}=\int_{-\infty\leqslant v_x<+\infty}nD(\boldsymbol{v})\cdot mv_x^2d\boldsymbol{v}=\frac{2}{3}\int nD(\boldsymbol{v})\frac{1}{2}mv^2d\boldsymbol{v}=\frac{2}{3}\frac{\overline{E}}{V}$$

对于电子气体，在温度 $T=0\text{K}$ 时，压强为

$$p=\frac{2\overline{E}}{3V}=\frac{N}{5V}\cdot\frac{h^2}{m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}$$

(4) 金属的比热容及金属的顺磁磁化均可定性地用自由电子气模型解释．超导性质不能用自由电子气体模型解释．

9.28 把金属中的传导电子看作是自由电子，这似乎有些幼稚但却常常取得成功，例如对某些金属的压缩率就能给出较好的结果．给定电子密度 n 和费米能级 ε_F，试求等温压缩系数 $\kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 在 $T=0\text{K}$ 时的值，式中，V 为体积，p 为压强．(提示：应用 $pV=\frac{2}{3}E$，E 为总能量．)

解　因为压强为

$$p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

其中，F 为自由能：$F=E-TS$．在 $T=0\text{K}$ 时，$F=E$，故

$$p=-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$$

对理想气体，单粒子能谱 $\varepsilon(k)=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$．式中，$k$ 为波数．因为

$$pV=\frac{2}{3}E$$

所以

$$p=-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T=-\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{3}{2}pV\right)\right]_T=-\frac{3}{2}\left[V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T+p\right]$$

即

$$V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=-\frac{5}{3}p$$

故 $\kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=\frac{3}{5p}(T=0\text{K 时})$．又 $T=0\text{K}$ 时，费米气体的能量 $E=3N\varepsilon_F/5$，式中，ε_F 为费米能量．这样，我们可得

$$p=\frac{2}{5}n\cdot\varepsilon_F\qquad(T=0\text{K})$$

$$\kappa=\frac{3}{2n\varepsilon_F}\qquad(T=0\text{K})$$

9.29 费米气体．考虑理想费米气体，其原子质量 $m=5\times10^{-24}\text{g}$，核自旋 $I=\frac{1}{2}$，核磁矩 $\mu=1\times10^{-23}\text{erg/Gs}$．当 $T=0\text{K}$ 时，气体能被 10^5Gs 外磁场完全极化的最大密度是多少？(假定没有电子磁矩)

解　完全极化后，费米能为 $\varepsilon_F=\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2n)^{2/3}$，其中 n 为粒子数密度，由 $\varepsilon_F\leqslant2\mu H$，可得

$$n\leqslant\frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{4m\mu H}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$

最大密度 $n_{\max}=\frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{4m\mu H}{\hbar^2}\right)^{3/2}\approx2.6\times10^{24}\text{m}^{-3}$．

9.30 考虑一个原子核的费米气体模型．除遵守泡利原理外，重原子核中的核子被假定在与核体积 V 相应的球内做自由运动．它们可被看作是一个完全简并的费米气体．令 $A=N$(中子数目)$+Z$(质子数目)，假定 $N=Z$，原子核的体积为 $V=\frac{4\pi}{3}R_0^3A$，$R_0\approx 1.4\times10^{-13}\text{cm}$，以 MeV 为单位计算出此模型的单个核子的动能 E_{kin}/A.

解 设 p 为动量，则在 p 与 $p+\mathrm{d}p$ 间的量子态数为

$$\mathrm{d}n = 16\pi p^2\mathrm{d}p\,\frac{V}{h^3}$$

核子数为

$$A=\int\mathrm{d}n = 16\pi\,\frac{V}{h^3}\int_0^{p_\text{F}}p^2\mathrm{d}p = \frac{16\pi V}{3h^3}p_\text{F}^3$$

核子的总动能为

$$E_{\text{kin}}=\int\frac{p^2}{2m}\mathrm{d}n = \frac{16\pi V}{2mh^3}\int_0^{p_\text{F}}p^4\mathrm{d}p = \frac{16\pi V}{5h^3}\,\frac{p_\text{F}^5}{2m}$$

因此，单个核子的动能为

$$\frac{E_{\text{kin}}}{A}=\frac{3}{5}\,\frac{p_\text{F}^2}{2m}$$

由

$$V=\frac{4\pi}{3}R_0^3A=\frac{3(h)^3}{16\pi}p_\text{F}^{-3}A$$

得费米动量

$$p_\text{F}=\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}\frac{h}{R_0}$$

这样，最后得到

$$\frac{E_{\text{kin}}}{A}=\frac{3}{10}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{4/3}\frac{h^2}{mR_0^2}\approx15\text{MeV}$$

9.31 相对论电子气．考虑体积为 V 由 N 个无相互作用电子构成的简并(即 $T=0\text{K}$)气体．

(1) 求出联系该气体在极端相对论情况下的压力、能量和体积的方程(忽略电子质量)；

(2) 对真实电子气体(即电子质量为 m 的气体)，求出能让(1)的结果近似正确的 N 和 V 的条件．

解 无相互作用的简并电子气的能量 E 为

$$E = 2\cdot\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\cdot4\pi\int_0^{p_\text{F}}\varepsilon p^2\mathrm{d}p$$

$$p_\text{F}=(3N/8\pi V)^{1/3}2\pi\hbar$$

其中，ε 是单电子的能量，p_F 是费米动量．

(1) 对极端相对论电子，$\varepsilon=cp$，故

$$E=\frac{Vc}{4\pi^2\hbar^3}p_\text{F}^4$$

气体压强为

$$p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T=0} = \frac{1}{3}EV^{-1}$$

即物态方程为 $pV=\frac{1}{3}E$.

(2) 对真实电子，若 $pc \gg mc^2$，电子能量为

$$\varepsilon = \sqrt{(mc^2)^2 + (pc)^2} \approx pc\left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{mc}{p}\right)^2\right]$$

则

$$E \approx \frac{2\pi Vc}{h^3}[p_F^4 + (mc)^2 p_F^2]$$

(3) 中结果近似正确的条件为 $p_F \gg mc$，因而

$$N/V \gg \frac{8\pi}{3}\left(\frac{mc}{h}\right)^3$$

$N \to \infty$ 或 $V \to 0$ 都可满足(1)成立的近似条件.

三、强简并理想费米气体

9.32 低温高密度费米气体具有强简并性质：$kT/\mu \ll 1$ 或 $\mu/kT \gg 1$，式中 T 和 μ 分别是气体的温度与化学势，k 是玻尔兹曼常量.

(1) 证明强简并费米气体的巨配分函数为

$$\Xi(\alpha,\beta,V) = \exp\left\{a\left[\frac{4}{15}(-\alpha)^{5/2} + \frac{\pi^2}{6}(-\alpha)^{1/2} - \frac{7\pi^4}{1440}(-\alpha)^{-3/2}\right]\beta^{-3/2}\right\}$$

式中，$a=2\pi gV(2m)^{3/2}/h^3$，g 是与"内部结构"(例如自旋)相关的权重因子或简并度，$\alpha=-\beta\mu$，$\beta=1/kT$，T 和 μ 分别是气体的温度与化学势，k 是玻尔兹曼常量.

(2) 证明强简并费米气体的巨势 $J=-pV$ 为

$$J(T,V,\mu) = -a\left(\frac{4}{15}\mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{6\beta^2}\mu^{1/2} - \frac{7\pi^4}{1440\beta^4}\mu^{-3/2}\right)$$

证 (1) 已知 ε_i、g_i 分别为单粒子能级 i 的能量与简并度，费米气体的巨配分函数的对数为

$$\begin{aligned}\ln\Xi &= \sum_i g_i \ln[1 + \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_i)] = \int_0^\infty D(\varepsilon)\ln[1 + \exp(-\alpha - \beta\varepsilon)]\mathrm{d}\varepsilon \\ &= \beta\int_0^\infty \frac{\eta(\varepsilon)}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon) + 1}\mathrm{d}\varepsilon = \int_0^\infty \frac{\varphi(x)}{\exp(x - \xi) + 1}\mathrm{d}x\end{aligned} \tag{1}$$

式中，$\alpha=-\beta\mu$、$\beta=1/kT$、T、μ 分别为气体的温度与化学势，k 为玻尔兹曼常量；$D(\varepsilon)$为能态密度：

$$D(\varepsilon) = a\sqrt{\varepsilon} \tag{2}$$

式中，$a=2\pi gV(2m)^{3/2}/h^3$，g 是与"内部结构"(例如自旋)相关的权重因子或简并度，

$$\eta(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon D(x)\mathrm{d}x = \frac{2}{3}a\varepsilon^{3/2} \tag{3}$$

$\eta(\varepsilon=0)=0,\varphi(x)=\eta(\varepsilon);x=\beta\varepsilon,\xi=\beta\mu$. 对强简并费米气体，$\xi=\beta\mu\gg1$，我们有

$$\int_0^\infty \frac{\varphi(x)\mathrm{d}x}{\exp(x-\xi)+1}=\int_0^\xi\varphi(x)\mathrm{d}x+\frac{\pi^2}{6}\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}\right)_{x=\xi}+\frac{7\pi^4}{360}\left(\frac{\mathrm{d}^3\varphi}{\mathrm{d}x^3}\right)_{x=\xi} \tag{4}$$

把式(4)代入式(1)得

$$\begin{aligned}\ln\Xi&=\beta\int_0^\mu\eta(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon+\frac{\pi^2}{6\beta}D(\mu)+\frac{7\pi^4}{360\beta^3}\left(\frac{\mathrm{d}^2D(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon^2}\right)_{\varepsilon=\mu}\\&=\frac{4}{15}a\beta\mu^{5/2}+\frac{\pi^2}{6\beta}a\mu^{1/2}-\frac{7\pi^4}{1440\beta^3}a\mu^{-3/2}\end{aligned} \tag{5}$$

由式(5)可得，强简并费米气体的巨配分函数为

$$\Xi(\alpha,\beta,V)=\exp\left\{a\left[\frac{4}{15}(-\alpha)^{5/2}+\frac{\pi^2}{6}(-\alpha)^{1/2}-\frac{7\pi^4}{1440}(-\alpha)^{-3/2}\right]\beta^{-3/2}\right\} \tag{6}$$

(2) 关系式 $pV=kT\ln\Xi$ 是热力学与统计力学间的重要桥梁或纽带．利用这个式子，气体的巨势 $J=-pV=-kT\ln\Xi$. 这样，由式(6)，强简并费米气体的巨势为

$$J(T,V,\mu)=-a\left(\frac{4}{15}\mu^{5/2}+\frac{\pi^2}{6\beta^2}\mu^{1/2}-\frac{7\pi^4}{1440\beta^4}\mu^{-3/2}\right) \tag{7}$$

巨配分函数比配分函数容易处理，这使它有了重要的应用价值．在量子统计效应或粒子间的相互作用有重要影响时，利用巨配分函数特别有效．利用巨配分函数讨论理想费米气体和理想玻色气体的量子统计效应，就是重要的实例．

9.33 已知强简并费米气体的巨配分函数为

$$\Xi(\alpha,\beta,V)=\exp\left\{a\left[\frac{4}{15}(-\alpha)^{5/2}+\frac{\pi^2}{6}(-\alpha)^{1/2}-\frac{7\pi^4}{1440}(-\alpha)^{-3/2}\right]\beta^{-3/2}\right\}$$

式中，$a=2\pi gV(2m)^{3/2}/h^3$，g 是与“内部结构”(例如自旋)相关的权重因子或简并度．试求强简并费米气体的化学势、内能、压强、自由能及熵．

解　设 ε 为粒子的动能，气体的能态密度为

$$D(\varepsilon)=a\sqrt{\varepsilon} \tag{1}$$

式中，$a=2\pi gV(2m)^{3/2}/h^3$，g 是与“内部结构”(例如自旋)相关的权重因子或简并度．令 $\mu_0=\mu(T=0\mathrm{K})$，则有

$$N=\int_0^{\mu_0}D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=\frac{2}{3}a\mu_0^{3/2} \tag{2}$$

由式(2)可得，温度 $T\approx0\mathrm{K}$ 时的化学势为

$$\mu_0=\left(\frac{3N}{2a}\right)^{2/3} \tag{3}$$

已知强简并费米气体的巨配分函数的对数为

$$\begin{aligned}\ln\Xi&=a\left[\frac{4}{15}(-\alpha)^{5/2}+\frac{\pi^2}{6}(-\alpha)^{1/2}-\frac{7\pi^4}{1440}(-\alpha)^{-3/2}\right]\beta^{-3/2}\\&=\frac{2}{5}N\beta\mu_0^{-3/2}\mu^{5/2}\left[1+\frac{5}{12}\cdot\left(\frac{\pi}{\beta\mu}\right)^2-\frac{7}{384}\left(\frac{\pi}{\beta\mu}\right)^4\right]\end{aligned} \tag{4}$$

式中，$\alpha=-\beta\mu$、$\beta=1/kT$、T、μ 分别为气体的温度与化学势，k 为玻尔兹曼常量．由式(4)，强简并费米气体的平均粒子数为

$$N=-\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}\right)_{\beta,V}=a\left[\frac{2}{3}(-\alpha)^{3/2}+\frac{\pi^2}{12}(-\alpha)^{-1/2}+\frac{7\pi^4}{960}(-\alpha)^{-5/2}\right]\beta^{-3/2}$$

$$= \frac{2}{3}a\left(\mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{8\beta^2}\mu^{-1/2} + \frac{7\pi^4}{640\beta^4}\mu^{-5/2}\right) \tag{5}$$

由式(2)与式(5)可得强简并费米气体的化学势为

$$\begin{aligned}\mu &= \mu_0\left[1 + \frac{1}{8}\left(\frac{\pi}{\beta\mu}\right)^2 + \frac{7}{640}\left(\frac{\pi}{\beta\mu}\right)^4\right]^{-2/3} = \mu_0\left[1 - \frac{1}{12}\left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^2 + \frac{1}{720}\left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^4\right] \\ &= \mu_0\left(1 - \frac{1}{12}\theta^2 - \frac{1}{80}\theta^4\right)\end{aligned} \tag{6}$$

式中，$\theta=\pi/\beta\mu_0=\pi kT/\mu_0$. 利用式(4)与(6)，可得强简并费米气体的巨配分函数的对数为

$$\ln\Xi = \frac{2\pi}{5}N\theta^{-1}\left(1 + \frac{5}{12}\theta^2 - \frac{1}{16}\theta^4\right) \tag{7}$$

关系式 $pV=kT\ln\Xi$ 是热力学与统计力学间的重要桥梁或纽带．利用这个式子，由式(7)，我们可得强简并费米气体的压强为

$$p = \frac{1}{V}kT\ln\Xi = \frac{2}{5V}N\mu_0\left(1 + \frac{5}{12}\theta^2 - \frac{1}{16}\theta^4\right) \tag{8}$$

气体内能 $U=3pV/2$. 利用式(8)，我们可得强简并费米气体的内能为

$$U = \frac{3}{5}N\mu_0\left(1 + \frac{5}{12}\theta^2 - \frac{1}{16}\theta^4\right) \tag{9}$$

由式(9)，我们可得 $(\partial U/\partial n)_{N,T}>0$，这意味种理想费米气体具有“排斥势能”，理想费米气体的粒子间有“排斥力”. 这是一种“宏观量子效应”. 由式(9)，我们还可看出，强简并费米气体的能量主要决定于 μ_0，因而主要是决定于气体的粒子数密度 n；非简并或弱简并费米气体不具有这一性质．当气体绝热自由膨胀时，气体能量不变，但密度则一般会有明显改变．因此，我们可以推断，一般来说，在绝热自由膨胀过程中，强简并费米气体不能保持其强简并性；除非体积不是成倍增加，费米气体会在绝热自由膨胀过程中，失去其强简并性．

气体的自由能 $F=N\mu-pV$. 利用式(6)与式(8)，可得强简并费米气体的自由能为

$$F = \frac{3}{5}N\mu_0\left(1 - \frac{5}{12}\theta^2 + \frac{1}{48}\theta^4\right) \tag{10}$$

利用式(9)和式(10)，可得强简并费米气体的熵为

$$S = \frac{U-F}{T} = \frac{1}{2T}N\mu_0\theta^2\left(1 - \frac{1}{10}\theta^2\right) = \frac{\pi k}{2}N\theta\left(1 - \frac{1}{10}\theta^2\right) \tag{11}$$

由式(11)，强简并费米气体的可逆绝热过程即等熵过程，是参数 $\theta=\pi/\beta\mu_0=\pi kT/\mu_0$ 不变的过程，即等 θ 过程．这样，在可逆绝热过程中，气体仍然会具有性质 $\theta\ll 1$. 因此，在可逆绝热过程中，强简并费米气体可以保持其强简并性．由式(11)，当温度 $T\to 0\text{K}$ 时，熵 $S\to 0$.

气体的焓 $H=U+pV=5pV/2$. 利用式(8)，可得强简并费米气体的焓为

$$H = N\mu_0\left(1 + \frac{5}{12}\theta^2 - \frac{1}{16}\theta^4\right) \tag{12}$$

9.34　已知强简并费米气体的巨势 $J=-pV$ 为

$$J(T,V,\mu) = -a\left(\frac{4}{15}\mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{6\beta^2}\mu^{1/2} - \frac{7\pi^4}{1440\beta^4}\mu^{-3/2}\right)$$

式中，$a=2\pi gV(2m)^{3/2}/h^3$，g 是与“内部结构”(例如自旋)相关的权重因子或简并度，$\beta=1/kT$、T、μ 分别为气体的温度与化学势，k 为玻尔兹曼常量．试求强简并费米气体的化学势、内能、压强、自由能及熵．

解　气体的能态密度为

$$D(\varepsilon)=a\sqrt{\varepsilon} \tag{1}$$

式中，$a=2\pi gV(2m)^{3/2}/h^3$，g 是与“内部结构”(例如自旋)相关的权重因子或简并度．令 $\mu_0=\mu(T=0\text{K})$，则有

$$N=\int_0^{\mu_0}D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=\frac{2}{3}a\mu_0^{3/2} \tag{2}$$

由式(2)可得，温度 $T=0\text{K}$ 时的化学势为

$$\mu_0=\left(\frac{3N}{2a}\right)^{2/3} \tag{3}$$

已知强简并费米气体的巨势为

$$J=-pV=-a\left(\frac{4}{15}\mu^{5/2}+\frac{\pi^2}{6\beta^2}\mu^{1/2}-\frac{7\pi^4}{1440\beta^4}\mu^{-3/2}\right) \tag{4}$$

式中，$\beta=1/kT$、T、μ 分别为气体的温度与化学势，k 为玻尔兹曼常量．又

$$\mathrm{d}J=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V-N\mathrm{d}\mu \tag{5}$$

利用式(4)和(5)，由 $N=-(\partial J/\partial\mu)_{T,V}$ 可得强简并费米气体的平均粒子数为

$$N=\frac{2}{3}a\left(\mu^{3/2}+\frac{\pi^2}{8\beta^2}\mu^{-1/2}+\frac{7\pi^4}{640\beta^4}\mu^{-5/2}\right) \tag{6}$$

利用式(2)与(6)，可得强简并费米气体的化学势为

$$\begin{aligned}\mu&=\mu_0\left[1+\frac{1}{8}\left(\frac{\pi}{\beta\mu}\right)^2+\frac{7}{640}\left(\frac{\pi}{\beta\mu}\right)^4\right]^{-2/3}=\mu_0\left[1-\frac{1}{12}\left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^2+\frac{1}{720}\left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^4\right]\\&=\mu_0\left(1-\frac{1}{12}\theta^2-\frac{1}{80}\theta^4\right)\end{aligned} \tag{7}$$

式中，$\theta=\pi/\beta\mu_0=\pi kT/\mu_0$.

利用式(4)与(7)，由 $p=-(\partial J/\partial V)_{T,\mu}$，可得强简并费米气体的压强为

$$p=\frac{4}{15V}a\mu^{5/2}\left[1+\frac{5}{8}\left(\frac{\pi}{\beta\mu}\right)^2-\frac{7}{384}\left(\frac{\pi}{\beta\mu}\right)^4\right]=\frac{2}{5V}N\mu_0\left(1+\frac{5}{12}\theta^2-\frac{1}{16}\theta^4\right) \tag{8}$$

利用式(8)，由 $pV=2U/3$，可得强简并费米气体的内能为

$$U=\frac{2}{5}a\mu^{5/2}\left[1+\frac{5}{8}\left(\frac{\pi}{\beta\mu}\right)^2-\frac{7}{384}\left(\frac{\pi}{\beta\mu}\right)^4\right]=\frac{3}{5}N\mu_0\left(1+\frac{5}{12}\theta^2-\frac{1}{16}\theta^4\right) \tag{9}$$

利用式(4)与(7)，由 $S=-(\partial J/\partial T)_{V,\mu}$，可得强简并费米气体的熵为

$$S=\frac{1}{2T}N\mu_0\theta^2\left(1-\frac{1}{10}\theta^2\right)=\frac{\pi k}{2}N\theta\left(1-\frac{1}{10}\theta^2\right) \tag{10}$$

由式(10)，强简并费米气体的可逆绝热过程即等熵过程，是参数 $\theta=\pi/\beta\mu_0=\pi kT/\mu_0$ 不变的过程，即等 θ 过程．这样，在可逆绝热压缩过程中，气体仍然会具有性质 $\theta\ll1$. 因此，在可逆绝热压缩过程中，强简并费米气体可以保持其强简并性．由式(10)，当温度 $T\to0\text{K}$ 时，熵 $S\to0$.

利用式(9)与(10)，由自由能 $F=U-TS$，可得强简并费米气体的自由能为

$$F = \frac{3}{5}N\mu_0\left(1 - \frac{5}{12}\theta^2 + \frac{1}{48}\theta^4\right) \tag{11}$$

利用式(8)和(9)，由焓 $H=U+pV$，可得强简并费米气体的焓为

$$H = N\mu_0\left(1 + \frac{5}{12}\theta^2 - \frac{1}{16}\theta^4\right) \tag{12}$$

9.35 试求强简并费米气体的体胀系数、压强系数、等温压缩系数及等温弹性模量．

解 已知强简并费米气体的压强为

$$p = \frac{2}{5V}N\mu_0\left(1 + \frac{5}{12}\theta^2\right) \tag{1}$$

式中，参数 $\theta=\pi/\beta\mu_0=\pi kT/\mu_0$，$\mu_0=bV^{-2/3}$是温度 $T=0\text{K}$ 时的化学势，$b=(h^2/2m)\cdot(3N/4\pi g)^{2/3}$，$g$ 是与"内部结构"(例如自旋)相关的权重因子或简并度．

我们可把式(1)改写为

$$p = \frac{2bN}{5}V^{-5/3} + \frac{\pi^2k^2}{6b}NV^{-1/3}T^2 \tag{2}$$

由式(2)可得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\pi^2k^2}{2\mu_0^2}\left(1 - \frac{1}{12}\theta^2\right)VT \tag{3}$$

由式(3)，强简并费米气体的体胀系数为

$$\alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\pi^2k^2}{2\mu_0^2}\left(1 - \frac{1}{12}\theta^2\right)T \tag{4}$$

由式(2)可得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2k^2}{3b}NV^{-1/3}T = \frac{\pi^2k^2}{3\mu_0}NV^{-1}T \tag{5}$$

由式(1)和(5)，我们可得强简并费米气体的压强系数为

$$\beta \equiv \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{5\pi^2k^2}{6\mu_0^2}\left(1 - \frac{5}{12}\theta^2\right)T \tag{6}$$

又，由式(2)可得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{2}{3}N\mu_0\left(1 + \frac{1}{12}\theta^2\right)V^{-2} \tag{7}$$

由式(7)，我们可得强简并费米气体的等温压缩系数为

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{3}{2n\mu_0}\left(1 - \frac{1}{12}\theta^2\right) \tag{8}$$

式中，$n=N/V$ 为气体的粒子数密度．由式(2)、(4)、(6)、(8)，我们可以验证下式成立：

$$\alpha = p\beta\kappa_T \tag{9}$$

强简并费米气体的等温弹性模量为

$$E_T \equiv -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\kappa_T} = \frac{2n\mu_0}{3}\left(1 + \frac{1}{12}\theta^2\right) \tag{10}$$

9.36 试求强简并费米气体的绝热方程．

解 已知强简并费米气体的熵为

$$S = \frac{\pi k}{2}N\theta \tag{1}$$

式中，参数 $\theta=\pi/\beta\mu_0=\pi kT/\mu_0$，$\mu_0=bV^{-2/3}$是温度 $T=0\text{K}$ 时的化学势，$b=(h^2/2m)\cdot(3N/4\pi g)^{2/3}$，$g$ 是与“内部结构”(例如自旋)相关的权重因子或简并度．

我们可把式(1)改写为

$$S=\frac{\pi^2k^2}{2b}NTV^{2/3} \tag{2}$$

可逆绝热过程是等熵过程．由式(2)，我们可得强简并费米气体的绝热方程为

$$TV^{2/3}=\text{常数} \tag{3}$$

又，强简并费米气体的压强为

$$p=\frac{2}{5V}N\mu_0\left(1+\frac{5}{12}\theta^2\right)=\frac{2bN}{5}V^{-5/3}+\frac{\pi^2k^2}{6b}NV^{-1/3}T^2 \tag{4}$$

利用式(4)，可把强简并费米气体的绝热方程(3)化为

$$pV^{5/3}=\text{常数} \tag{5}$$

由式(3)与(5)，还可把强简并费米气体的绝热方程写成

$$pT^{-5/2}=\text{常数} \tag{6}$$

9.37　试求强简并费米气体的绝热压缩系数和绝热弹性模量．

解　已知强简并费米气体的熵为

$$S=\frac{\pi k}{2}N\theta \tag{1}$$

式中，参数 $\theta=\pi/\beta\mu_0=\pi kT/\mu_0$，$\mu_0=bV^{-2/3}$是温度 $T=0\text{K}$ 时的化学势，$b=(h^2/2m)\cdot(3N/4\pi g)^{2/3}$，$g$ 是与“内部结构”(例如自旋)相关的权重因子或简并度．

又，强简并费米气体的压强为

$$p=\frac{2}{5V}N\mu_0\left(1+\frac{5}{12}\theta^2\right) \tag{2}$$

利用式(1)，我们可把式(2)改写为

$$p=\left[\frac{2bN}{5}+\frac{2b}{3\pi^2k^2N}S^2\right]V^{-5/3} \tag{3}$$

由式(3)，我们可得强简并费米气体的绝热压缩系数

$$\kappa_S\equiv-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S=\frac{3}{2n\mu_0}\left(1-\frac{5}{12}\theta^2\right) \tag{4}$$

式中，$n=N/V$ 为气体的粒子数密度．强简并费米气体的绝热弹性模量为

$$E_S\equiv-V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S=\frac{1}{\kappa_S}=\frac{2n\mu_0}{3}\left(1+\frac{5}{12}\theta^2\right) \tag{5}$$

9.38　试求强简并费米气体中的声速．

解　已知强简并费米气体的熵为

$$S=\frac{\pi k}{2}N\theta=\frac{\pi^2k^2}{2b}NV^{2/3}T \tag{1}$$

式中，参数 $\theta=\pi/\beta\mu_0=\pi kT/\mu_0$，$\mu_0=bV^{-2/3}$是温度 $T=0\text{K}$ 时的化学势，$b=(h^2/2m)\cdot(3N/4\pi g)^{2/3}$，$g$ 是与“内部结构”(例如自旋)相关的权重因子或简并度．气体的体积可写作

$$V=Nm/\rho \tag{2}$$

式中，ρ 是气体的密度．利用式(2)，我们可把式(1)改写为

$$S=\frac{\pi^2k^2}{2b}N(Nm)^{2/3}\rho^{-2/3}T \tag{3}$$

又，强简并费米气体的压强为

$$p=\frac{2}{5V}N\mu_0\left(1+\frac{5}{12}\theta^2\right) \tag{4}$$

利用式(3)，我们可把式(4)改写为

$$p=\frac{2bN}{5}V^{-5/3}+\frac{\pi^2k^2}{6b}NV^{-1/3}T^2=\left[\frac{2bN}{5(Nm)^{5/3}}+\frac{2b}{3\pi^2k^2N(Nm)^{5/3}}S^2\right]\rho^{5/3} \tag{5}$$

由式(5)和(4)可得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial\rho}\right)_{S,N}=\frac{2\mu_0}{3m}\left(1+\frac{5}{12}\theta^2\right) \tag{6}$$

由式(6)，我们可得强简并费米气体中的声速为

$$v_S=\sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial\rho}\right)_{S,N}}=\sqrt{\frac{2\mu_0}{3m}}\left(1+\frac{5}{24}\theta^2\right) \tag{7}$$

费米速度为 $v_F=\sqrt{\mu_0/2m}$. 利用式(7)，我们可得 $v_S\approx 2v_F/\sqrt{3}=1.15v_F\approx v_F$，即强简并费米气体中的声速 v_S 近似等于费米速度 v_F.

9.39　试求强简并费米气体的等容比热容、等压比热容量及比热容比．

解　已知强简并费米气体的内能为

$$U=\frac{3}{5}N\mu_0\left(1+\frac{5}{12}\theta^2\right) \tag{1}$$

式中，参数 $\theta=\pi/\beta\mu_0=\pi kT/\mu_0$，$\mu_0=bV^{-2/3}$是温度 $T=0\text{K}$ 时的化学势，$b=(h^2/2m)\cdot(3N/4\pi g)^{2/3}$，$g$ 是与"内部结构"(例如自旋)相关的权重因子或简并度．我们可把式(1)改写为

$$U=\frac{3b}{5}NV^{-2/3}+\frac{\pi^2k^2}{4b}NV^{2/3}T^2 \tag{2}$$

定容比热容 $c_v=(\partial U/\partial T)_V$. 由式(1)与(2)可得

$$c_v=\frac{\pi^2k^2}{2\mu_0}NT=\frac{\pi k}{2}N\theta \tag{3}$$

因为 $pV=2U/3$，利用式(2)，强简并费米气体的压强为

$$p=\frac{2bN}{5}V^{-5/3}+\frac{\pi^2k^2}{6b}NV^{-1/3}T^2 \tag{4}$$

由式(4)可得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{\pi k}{2}\mu_0^{-1}V\left(1-\frac{1}{12}\theta^2\right)\theta \tag{5}$$

焓 $H=U+pV=5pV/2$，由式(4)，我们可得强简并费米气体的焓为

$$H=bNV^{-2/3}+\frac{5\pi^2k^2}{12b}NV^{2/3}T^2 \tag{6}$$

由式(6)可得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \frac{5\pi k}{6}N\theta \tag{7}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = -\frac{2}{3}N\mu_0 V^{-1}\left(1-\frac{5}{12}\theta^2\right) \tag{8}$$

定压比热容 $c_p=(\partial H/\partial T)_p$. 由式(5)～(8)，我们可得

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\pi k}{2}N\theta\left(1+\frac{1}{3}\theta^2\right) \tag{9}$$

由式(3)和(9)，对强简并费米气体，我们有

$$c_p - c_v = \frac{\pi k N}{6}\theta^3 \tag{10}$$

强简并费米气体的比热比 $\gamma \equiv c_p/c_v$ 为

$$\gamma = 1+\frac{1}{3}\theta^2 \tag{11}$$

9.40 气体的焦耳-汤姆孙系数 $\mu_{J\text{-}T}\equiv(\partial T/\partial p)_H = V(T\alpha-1)/c_p$，式中，$H$ 是气体的焓，c_p 和 α 分别为气体的定压热容量与等压膨胀系数．试求强简并费米气体的焦耳-汤姆孙系数.

解 已知强简并费米气体的定压热容量为

$$c_p = (\partial H/\partial T)_p = \frac{\pi k}{2}N\theta\left(1+\frac{1}{3}\theta^2\right) \tag{1}$$

式中，参数 $\theta=\pi/\beta\mu_0=\pi kT/\mu_0$，$\mu_0=bV^{-2/3}$是温度 $T\approx 0\text{K}$ 时的化学势，$b=(h^2/2m)\cdot(3N/4\pi g)^{2/3}$，$g$ 是与“内部结构”(例如自旋)相关的权重因子或简并度．

又，强简并费米气体的定压膨胀系数为

$$\alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\pi^2 k^2}{2\mu_0^2}T\left(1-\frac{1}{12}\theta^2\right) \tag{2}$$

由式(1)和(2)，强简并费米气体的 Joule-Thomson 系数为

$$\mu_{J\text{-}T} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{c_p}(T\alpha-1) = -\frac{2V}{\pi k N\theta}\left(1-\frac{5}{6}\theta^2\right) \tag{3}$$

这样，强简并费米气体的反转曲线是绝热曲线．

9.41 自由电子金属．温度 $T\approx 0\text{K}$，电子数密度为 n 的一个金属，开始时是边长为 L 的立方体，而后在 z 方向被拉伸，长度变为 $L'=(1+\alpha)L$，$\alpha\ll 1$；另外两个方向的长度不变．

(1) 假定在拉伸过程中，每个电子都保持自己的状态不变．试确定费米面在金属被拉伸后的形状；

(2) 试求电子气体在等温拉伸后的能量改变量，计算到 α 的最低价；

(3) 假定金属在拉伸后很长时间都是与外部隔绝的，并且由于电子间的微弱相互作用，它们达到了平衡分布，试求电子气体在绝热拉伸后的温度，计算到 α 的一次．费米能量是 $\varepsilon_F=\hbar^2(3\pi^2 n)^{2/3}/2m$. 在 $T\ll T_F$ 时，费米气体的单电子定容比热容是 $c=(\pi^2/2)(kT/\varepsilon_F)k$.

解 (1) 金属被拉伸后的费米面的形状．按照周期性边界条件，在三维立方体容器中，自由电子动量的三个分量分别为 $p_x=an_x$、$p_y=an_y$、$p_z=an_z$，这里 $a=h/L$，L 是容器的

边长，h 是普朗克常量，量子数 $n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \cdots$. 自由电子的能量

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{a^2(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{2m} \tag{1}$$

对一个给定的量子态 n_x, n_y, n_z，金属在 z 方向被拉伸到长度为 $L' = (1+\alpha)L$ 时，自由电子动量的 x 和 y 两个分量不变：$p_x' = p_x = an_x, p_y' = p_y = an_y$，$z$ 分量 p_z 变为 $p_z' = bn_z$，$b = h/(1+\alpha)L$. 在拉伸过程中，每个电子都保持自己的状态不变，因而电子能量也不变．这样，自由电子的能量与动量的关系变为

$$\varepsilon = \frac{a^2(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{2m} = \frac{p_x'^2}{2m} + \frac{p_y'^2}{2m} + \frac{p_z'^2}{2m'} \tag{2}$$

式中，$m' = mb^2/a^2 = m/(1+\alpha)^2 \neq m$. 由式(2)，金属被拉伸后，在动量 p 或波数 k 空间中，自由电子的等能量面是旋转椭球面．费米面为旋转椭球面．

(2) 电子气体能量的改变量．金属未被拉伸时，电子的能态密度为

$$D(\varepsilon) = 4\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\sqrt{\varepsilon} \tag{3}$$

在温度 $T \approx 0\text{K}$，电子的费米能量为

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8V}\right)^{2/3} \tag{4}$$

在温度 $T \approx 0\text{K}$，电子气体的能量为

$$U(T = 0\text{K}) = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{3}{5}N\varepsilon_F \tag{5}$$

金属被拉伸后，电子的能态密度为

$$D'(\varepsilon) = 4\pi V'\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\sqrt{\varepsilon} \tag{6}$$

式中，$V' = (1+\alpha)V$. 这时，电子的费米能量为

$$\varepsilon_F' = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8V'}\right)^{2/3} = \left(\frac{1}{1+\alpha}\right)^{2/3}\varepsilon_F = \left(1 - \frac{2}{3}\alpha\right)\varepsilon_F \tag{7}$$

在金属被拉伸后，电子气体在温度 $T \approx 0\text{K}$ 时的能量为

$$U'(T \approx 0\text{K}) = \frac{3}{5}N\varepsilon_F' \tag{8}$$

由式(4)、(5)、(7)及(8)，在金属被拉伸前后，电子气体在 $T \approx 0\text{K}$ 时的能量的相对变化为

$$\left(\frac{U' - U}{U}\right)_{T=0\text{K}} = \frac{\varepsilon_F' - \varepsilon_F}{\varepsilon_F} = \left(\frac{V}{V'}\right)^{2/3} - 1 = \left(\frac{1}{1+\alpha}\right)^{2/3} - 1 \tag{9}$$

因为 $\alpha \ll 1$，式(9)可约化为

$$\left(\frac{U' - U}{U}\right)_{T=0\text{K}} = -\frac{2}{3}\alpha \tag{10}$$

(3) 绝热拉伸后的温度．由式(10)，如果温度不变，则电子气体在拉伸后能量减少．在绝热拉伸中，电子气体的能量不变，因而温度必定增加．设电子气体在拉伸后的温度为 T，则能量为

$$U'(T) = \frac{3}{5}N\varepsilon_F'\left[1 + \frac{5}{12}\left(\frac{\pi kT}{\varepsilon_F'}\right)^2\right] \tag{11}$$

利用式(5)、(7)与(11)，由 $U'(T)=U(T\approx 0\mathrm{K})$ 可得

$$T=\frac{2}{\pi k}\sqrt{\frac{2\alpha}{5}}\varepsilon_F \tag{12}$$

或者，由电子的比热容 $c=(\pi^2/2)\cdot(kT/\varepsilon_F)\cdot k$，我们有

$$U'(T)-U'(T=0\mathrm{K})=N\int_0^T c\mathrm{d}T=N\left(\frac{\pi kT}{2}\right)^2\cdot\varepsilon_F^{-1} \tag{13}$$

利用 $U'(T)=U(T\approx 0\mathrm{K})$、式(5)、(10)，由式(13)，我们可得式(12).

9.42 一种不带电的粒子具有质量 m，磁矩 μ_m，自旋 1/2，遵守费米-狄拉克统计．如果有磁场 H 作用在这种气体的粒子上，自旋的有序排列会产生一个宏观磁矩．试求低温及高温量子磁化率，并与经典磁化率作一比较．

解 在磁场 H 中，粒子的能量为 $E=\varepsilon\mp\mu_m H$，式中 ε 为粒子动能，μ_m 为粒子磁矩．粒子的能态密度为

$$D_\pm(\varepsilon)=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon} \tag{1}$$

式中，V 是气体体积，m 是粒子质量，h 是普朗克常量．令 $x_\pm=\mu\pm\mu_m H$，式中 μ 为化学势．按照费米-狄拉克分布，具有磁能 $\mp\mu_m H$ 的粒子数为

$$N_\pm=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty\frac{\sqrt{\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon-x_\pm)]+1} \tag{2}$$

式中，$\beta=1/kT$，T 为气体的温度，k 为玻尔兹曼常量．在低温下，当 $\xi=\beta x_\pm\gg 1$ 时，我们有低温展开式

$$\int_0^\infty\frac{\varphi(y)\mathrm{d}y}{\exp(y-\xi)+1}=\int_0^\xi\varphi(y)\mathrm{d}y+\frac{\pi^2}{6}\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}y}\right)_{y=\xi}+\frac{7\pi^4}{360}\left(\frac{\mathrm{d}^3\varphi}{\mathrm{d}y^3}\right)_{y=\xi} \tag{3}$$

令 $y=\beta\varepsilon$，$\varphi(y)=\beta^{-3/2}\sqrt{y}$．利用式(3)、(2)化为

$$N_\pm=\frac{4\pi V}{3h^3}(2m)^{3/2}x_\pm^{3/2}\left[1+\frac{1}{8}\left(\frac{\pi kT}{x_\pm}\right)^2\right] \tag{4}$$

由式(4)，总粒子数 $N=N_++N_-$ 为

$$\begin{aligned}N&=\frac{4\pi V}{3h^3}(2m)^{3/2}\left\{x_+^{3/2}\left[1+\frac{1}{8}\left(\frac{\pi kT}{x_+}\right)^2\right]+x_-^{3/2}\left[1+\frac{1}{8}\left(\frac{\pi kT}{x_-}\right)^2\right]\right\}\\&=\frac{8\pi V}{3h^3}(2m)^{3/2}\mu^{3/2}\left[1+\frac{1}{8}\left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^2\right]\end{aligned} \tag{5}$$

由式(5)，在温度近于 0K 时的化学势 $\mu(T\approx 0\mathrm{K})=\mu_0$ 为

$$\mu_0=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3} \tag{6}$$

式中，$n=N/V$ 为粒子数密度．由式(5)和(6)可得

$$\mu=\mu_0\left[1-\frac{1}{12}\left(\frac{\pi kT}{\mu_0}\right)^2\right] \tag{7}$$

由式(4)和(7)，磁化强度 $M=(N_+-N_-)\mu_m/V$ 为

$$M=\frac{4\pi}{3h^3}(2m)^{3/2}\mu_m\left\{x_+^{3/2}\left[1+\frac{1}{8}\left(\frac{\pi kT}{x_+}\right)^2\right]-x_-^{3/2}\left[1+\frac{1}{8}\left(\frac{\pi kT}{x_-}\right)^2\right]\right\}$$

$$= \frac{4\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\mu_m^2\mu^{1/2}\left[1 - \frac{1}{24}\left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^2\right]H \tag{8}$$

$$= \frac{4\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\mu_m^2\mu_0^{1/2}\left[1 - \frac{1}{12}\left(\frac{\pi kT}{\mu_0}\right)^2\right]H$$

由式(6)和(8)，低温量子磁化率为

$$\chi_{Q,L} = \frac{4\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\mu_m^2\mu_0^{1/2}\left[1 - \frac{1}{12}\left(\frac{\pi kT}{\mu_0}\right)^2\right] = \frac{3}{2\mu_0}n\mu_m^2\left[1 - \frac{1}{12}\left(\frac{\pi kT}{\mu_0}\right)^2\right] \tag{9}$$

在高温下，气体逸度 $\lambda = \exp(\mu/kT)$ 为

$$\lambda = \frac{n}{2}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \ll 1 \tag{10}$$

这时，式(2)化为

$$\begin{aligned} N_\pm &= \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty \exp\left(-\frac{\varepsilon - x_\pm}{kT}\right)\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V\exp\left(\frac{x_\pm}{kT}\right) \\ &= \frac{N}{2}\exp\left(\pm\frac{\mu_m H}{kT}\right) \end{aligned} \tag{11}$$

在高温下，$x = \mu_m H/kT \ll 1$，$\exp x \approx 1 + x$. 利用式(11)，由磁化强度 $M = (N_+ - N_-)\mu_m/V$，我们可得高温量子磁化率为

$$\chi_{Q,h} = \frac{n\mu_m^2}{kT} \tag{12}$$

再者，按经典理论，粒子的磁能为 $\varepsilon_m = -\mu_m H\cos\theta$，$\theta$ 是磁矩取向与磁场方向的夹角．一个粒子的平均磁矩为

$$\overline{\mu_m} = \frac{\int_0^\pi \mu_m\cos\theta\sin\theta\exp\left(\frac{\mu_m H\cos\theta}{kT}\right)d\theta}{\int_0^\pi \sin\theta\exp\left(\frac{\mu_m H\cos\theta}{kT}\right)d\theta} = \mu_m\left[\coth\left(\frac{\mu_m H}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu_m H}\right] = \frac{\mu_m^2}{3kT}H \tag{13}$$

因为在经典理论中，$\mu_m H/kT \ll 1$；我们在式(13)中取了 $\coth x \approx x^{-1} + x/3$. 由式(13)，经典磁化率为

$$\chi_C = \frac{1}{3kT}n\mu_m^2 \tag{14}$$

由式(9)，低温量子磁化率近于与温度无关．由式(12)与(14)可知，高温量子磁化率及经典磁化率都与温度成反比，并且前者是后者的三倍．

9.43　低温高密度费米气体具有强简并性质：$\mu/kT \gg 1$，式中 T 和 μ 分别是气体的温度与化学势，k 是玻尔兹曼常量．

(1) 证明极端相对论强简并费米气体的巨配分函数为

$$\Xi(\alpha,\beta,V) = \exp\left\{a\left[\frac{1}{12}(-\alpha)^4 + \frac{\pi^2}{6}(-\alpha)^2 + \frac{7\pi^4}{180}\right]\beta^{-3}\right\}$$

(2) 证明极端相对论强简并费米气体的巨势 $J = -pV$ 为

$$J(T,V,\mu) = -a\left(\frac{1}{12}\mu^4 + \frac{\pi^2}{6\beta^2}\mu^2 + \frac{7\pi^4}{180\beta^4}\right)$$

式中，$a = 4\pi gV/h^3c^3$，g 是与“内部结构”(例如自旋)相关的权重因子或简并度，c 为光速，$\alpha = -\beta\mu$，$\beta = 1/kT$.

证 （1）已知 ε_i、g_i 分别为单粒子能级 i 的能量与简并度，费米气体的巨配分函数的对数为

$$
\begin{aligned}
\ln \Xi &= \sum_i g_i \ln[1+\exp(-\alpha-\beta\varepsilon_i)] = \int_0^\infty D(\varepsilon)\ln[1+\exp(-\alpha-\beta\varepsilon)]\mathrm{d}\varepsilon \\
&= \beta\int_0^\infty \frac{\eta(\varepsilon)}{\exp(\alpha+\beta\varepsilon)+1}\mathrm{d}\varepsilon = \int_0^\infty \frac{\varphi(x)}{\exp(x-\xi)+1}\mathrm{d}x
\end{aligned} \tag{1}
$$

式中，$\alpha=-\beta\mu$，$\beta=1/kT$，T、μ 分别为气体的温度与化学势，k 为玻尔兹曼常量，$D(\varepsilon)$为极端相对论费米气体能态密度

$$
D(\varepsilon) = a\varepsilon^2 \tag{2}
$$

$a=4\pi gV/h^3c^3$，g 是与“内部结构”（例如自旋）相关的权重因子或简并度，c 为光速，

$$
\eta(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon D(x)\mathrm{d}x = \frac{1}{3}a\varepsilon^3 \tag{3}
$$

$\eta(\varepsilon=0)=0$，$x=\beta\varepsilon$，$\varphi(x)=\eta(\varepsilon)$，$\xi=\beta\mu$. 对强简并费米气体，$\xi=\beta\mu\gg 1$，我们有

$$
\int_0^\infty \frac{\varphi(x)\mathrm{d}x}{\exp(x-\xi)+1} = \int_0^\xi \varphi(x)\mathrm{d}x + \frac{\pi^2}{6}\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}\right)_{x=\xi} + \frac{7\pi^4}{360}\left(\frac{\mathrm{d}^3\varphi}{\mathrm{d}x^3}\right)_{x=\xi} \tag{4}
$$

把式（4）代入式（1）得

$$
\begin{aligned}
\ln \Xi &= \beta\int_0^\mu \eta(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi^2}{6\beta}D(\mu) + \frac{7\pi^4}{360\beta^3}\left(\frac{\mathrm{d}^2D(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon^2}\right)_{\varepsilon=\mu} \\
&= \frac{1}{12}a\beta\mu^4 + \frac{\pi^2}{6\beta}a\mu^2 + \frac{7\pi^4}{180\beta^3}a
\end{aligned} \tag{5}
$$

由式（5），极端相对论强简并费米气体的巨配分函数为

$$
\Xi(\alpha,\beta,V) = \exp\left\{a\left[\frac{1}{12}(-\alpha)^4 + \frac{\pi^2}{6}(-\alpha)^2 + \frac{7\pi^4}{180}\right]\beta^{-3}\right\} \tag{6}
$$

（2）关系式 $pV=kT\ln\Xi$ 是统计力学与热力学间的重要桥梁或纽带．利用这个关系可得，费米气体的巨势 $J=-pV=-kT\ln\Xi$. 这样，由式（6），极端相对论强简并费米气体的巨势为

$$
J(T,V,\mu) = -a\left(\frac{1}{12}\mu^4 + \frac{\pi^2}{6\beta^2}\mu^2 + \frac{7\pi^4}{180\beta^4}\right) \tag{7}
$$

巨配分函数比配分函数容易处理，这使它有了重要的应用价值．在量子统计效应或粒子间的相互作用有重要影响时，利用巨配分函数特别有效．利用巨配分函数讨论理想费米气体和理想玻色气体的量子统计效应，就是重要的实例．

9.44 已知极端相对论强简并费米气体的巨配分函数的对数为

$$
\ln\Xi(\alpha,\beta,V) = a\left[\frac{1}{12}(-\alpha)^4 + \frac{\pi^2}{6}(-\alpha)^2 + \frac{7\pi^4}{180}\right]\beta^{-3}
$$

式中，$a=4\pi gV/h^3c^3$，g 是与“内部结构”（例如自旋）相关的权重因子或简并度，c 为光速，$\alpha=-\beta\mu$，$\beta=1/kT$，T 和 μ 分别是气体的温度与化学势，k 是玻尔兹曼常量．试求极端相对论强简并费米气体的化学势、内能、压强、自由能及熵．

解 极端相对论费米气体的能态密度为

$$
D(\varepsilon) = a\varepsilon^2 \tag{1}
$$

式中，ε 为粒子的能量，$a=4\pi gV/h^3c^3$，g 是与“内部结构”（例如自旋）相关的权重因子或简

并度，c 为光速．令 $\mu_0=\mu(T\approx 0\mathrm{K})$，则有

$$N=\int_0^{\mu_0}D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=\frac{1}{3}a\mu_0^3 \tag{2}$$

由式(2)可得

$$\mu_0=\left(\frac{3N}{a}\right)^{1/3}=\left(\frac{3N}{4\pi g}\right)^{1/3}hc \tag{3}$$

已知极端相对论强简并费米气体的巨配分函数的对数为

$$\ln\Xi(\alpha,\beta,V)=a\left[\frac{1}{12}(-\alpha)^4+\frac{\pi^2}{6}(-\alpha)^2+\frac{7\pi^4}{180}\right]\beta^{-3} \tag{4}$$

式中，$\alpha=-\beta\mu$，$\beta=1/kT$，T 和 μ 分别是气体的温度与化学势，k 是玻尔兹曼常量．由式(4)，极端相对论强简并费米气体的平均粒子数为

$$N=-\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}\right)_{\beta,V}=\left[\frac{1}{3}(-\alpha)^3+\frac{\pi^2}{3}(-\alpha)\right]a\beta^{-3}=\frac{1}{3}a\mu^3\left[1+\left(\frac{\pi}{\beta\mu}\right)^2\right] \tag{5}$$

把式(2)代入式(5)，可得极端相对论强简并费米气体的化学势为

$$\mu=\mu_0\left[1+\left(\frac{\pi}{\beta\mu}\right)^2\right]^{-1/3}=\mu_0\left(1-\frac{1}{3}\theta^2\right) \tag{6}$$

式中，$\theta=\pi/\beta\mu_0=\pi kT/\mu_0$．利用式(4)与(6)，可得强简并费米气体的巨配分函数的对数为

$$\ln\Xi=\frac{\pi}{4}N\theta^{-1}\left(1+\frac{2}{3}\theta^2+\frac{11}{45}\theta^4\right) \tag{7}$$

关系式 $pV=kT\ln\Xi$ 是统计力学与热力学间的重要桥梁或纽带．利用这个式子，由式(7)，我们得到极端相对论强简并费米气体的压强

$$p=\frac{1}{4V}N\mu_0\left(1+\frac{2}{3}\theta^2+\frac{11}{45}\theta^4\right) \tag{8}$$

极端相对论气体的内能 $U=3pV$．这样，利用式(8)，我们可得极端相对论强简并费米气体的内能为

$$U=\frac{3}{4}N\mu_0\left(1+\frac{2}{3}\theta^2+\frac{11}{45}\theta^4\right) \tag{9}$$

自由能 $F=N\mu-pV$．利用式(6)与(8)，可得极端相对论强简并费米气体的自由能为

$$F=\frac{3}{4}N\mu_0\left(1-\frac{2}{3}\theta^2-\frac{11}{135}\theta^4\right) \tag{10}$$

熵 $S=(U-F)/T$．利用式(9)和(10)，可得极端相对论强简并费米气体的熵为

$$S=\frac{1}{T}N\mu_0\theta^2\left(1+\frac{11}{45}\theta^2\right) \tag{11}$$

极端相对论气体的焓 $H=U+pV=4pV$．利用式(8)，可得极端相对论强简并费米气体的焓为

$$H=N\mu_0\left(1+\frac{2}{3}\theta^2+\frac{11}{45}\theta^4\right) \tag{12}$$

9.45　已知极端相对论强简并费米气体的巨势 $J=-pV$ 为

$$J(T,V,\mu)=-a\left(\frac{1}{12}\mu^4+\frac{\pi^2}{6\beta^2}\mu^2+\frac{7\pi^4}{180\beta^4}\right)$$

式中，$a=4\pi gV/h^3c^3$，g 是与“内部结构”(例如自旋)相关的权重因子或简并度，c 为光速，

$\beta=1/kT$，T 和 μ 分别是气体的温度与化学势，k 是玻尔兹曼常量．试求极端相对论性强简并费米气体的化学势、压强、内能、熵、自由能及焓．

解　已知极端相对论强简并费米气体的巨势 $J=-pV$ 为

$$J=-a\left(\frac{1}{12}\mu^4+\frac{\pi^2}{6\beta^2}\mu^2+\frac{7\pi^4}{180\beta^4}\right) \tag{1}$$

式中，$a=4\pi gV/h^3c^3$，g 是与"内部结构"(例如自旋)相关的权重因子或简并度，c 为光速；$\beta=1/kT$，T 和 μ 分别是气体的温度与化学势，k 是玻尔兹曼常量．又

$$\mathrm{d}J=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V-N\mathrm{d}\mu \tag{2}$$

利用式(1)和(2)，由 $N=-(\partial J/\partial\mu)_{T,V}$ 可得极端相对论强简并费米气体的平均粒子数为

$$N=\frac{1}{3}a\mu^3\left[1+\left(\frac{\pi}{\beta\mu}\right)^2\right] \tag{3}$$

令 $\mu_0=\mu(T\approx 0\mathrm{K})$，则有

$$N=\int_0^{\mu_0}D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=\frac{1}{3}a\mu_0^3 \tag{4}$$

由式(4)可得

$$\mu_0=\left(\frac{3N}{a}\right)^{1/3} \tag{5}$$

利用式(3)与(4)，可得极端相对论强简并费米气体的化学势为

$$\mu=\mu_0\left[1+\left(\frac{\pi}{\beta\mu}\right)^2\right]^{-1/3}=\mu_0\left(1-\frac{1}{3}\theta^2\right) \tag{6}$$

式中，$\theta=\pi/\beta\mu_0=\pi kT/\mu_0$．利用式(1)与(6)，由 $p=-(\partial J/\partial V)_{T,\mu}$，可得极端相对论强简并费米气体的压强为

$$p=\frac{1}{12V}a\mu^4\left[1+2\left(\frac{\pi}{\beta\mu}\right)^2+\frac{7}{15}\left(\frac{\pi}{\beta\mu}\right)^4\right]=\frac{1}{4V}N\mu_0\left(1+\frac{2}{3}\theta^2+\frac{11}{45}\theta^4\right) \tag{7}$$

利用式(7)，由 $pV=2U/3$，可得极端相对论强简并费米气体的内能为

$$U=\frac{1}{4}a\mu^4\left[1+2\left(\frac{\pi}{\beta\mu}\right)^2+\frac{7}{15}\left(\frac{\pi}{\beta\mu}\right)^4\right]=\frac{3}{4}N\mu_0\left(1+\frac{2}{3}\theta^2+\frac{11}{45}\theta^4\right) \tag{8}$$

利用式(1)与(6)，由 $S=-(\partial J/\partial T)_{V,\mu}$，可得极端相对论强简并费米气体的熵为

$$S=\frac{1}{T}N\mu_0\theta^2\left(1+\frac{11}{45}\theta^2\right) \tag{9}$$

由式(9)，强简并费米气体的可逆绝热过程即等熵过程，是参数 θ 不变的过程，即等 θ 过程．这样，在可逆绝热过程中，气体仍然会具有性质 $\theta\ll 1$．因此，在可逆绝热过程中，强简并费米气体可以保持其强简并性．因为 $\theta=\pi/\beta\mu_0=\pi kT/\mu_0$，由式(9)，当温度 $T\to 0\mathrm{K}$ 时，熵 $S\to 0\mathrm{J/K}$.

利用式(8)与(9)，由 $F=U-TS$，可得极端相对论强简并费米气体的自由能为

$$F=\frac{3}{4}N\mu_0\left(1-\frac{2}{3}\theta^2-\frac{11}{135}\theta^4\right) \tag{10}$$

利用式(8)，由极端相对论强简并费米气体的焓 $H=U+pV=4U/3$，我们可得

$$H=N\mu_0\left(1+\frac{2}{3}\theta^2+\frac{11}{45}\theta^4\right) \tag{11}$$

9.46　考虑低温下的费米气，$kT \ll \mu(0)$，$\mu(0)$为$T=0\text{K}$时气体的化学势．由定性讨论，给出下列量对温度之依赖关系的主要项：能量E，比热容c_v，熵S，化学势μ. 能量零点取在最低轨道的能量．

解　低温时，只有"费米海"表面深为kT范围内的粒子被充分热激发，每个粒子能量量级为kT.

(1) $E=E(0)+akT\cdot kT$，即$E-E(0)\propto T^2$；

(2) $c_v=\dfrac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}\propto T$；

(3) 由$\mathrm{d}S=\dfrac{c_v}{T}\mathrm{d}T$，有

$$S-S(0)=\int_0^T c_v\frac{\mathrm{d}T}{T}\propto T$$

(4) 由$F\equiv E-TS$，有$F-F(0)\propto T^2$；

(5) 由$G=N\mu=F+pV$，$p=2E/3V$，有$\mu-\mu(0)\propto T^2$.

9.47　$D(E)$为某金属的态密度，E_F为费米能．在费米能处，$D(E_F)\neq 0$(图 9.6).

(1) 由E_F和$D(E_F)$给出温度$T=0\text{K}$时此系统的电子总数的表达式；

(2) 由化学势μ及$D(E)$给出$T\neq 0\text{K}$时此系统电子总数的表达式；

(3) 给出低温时($\mu\gg kT$)化学势随温度的变化关系．

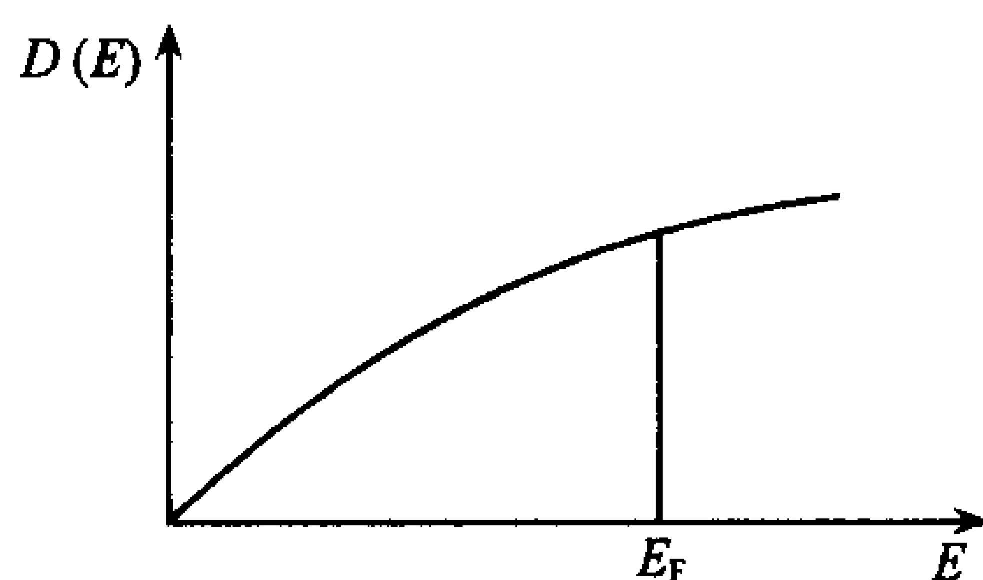


图 9.6

解　态密度$D(E)$为

$$D(E)=\frac{4\pi V(2m)^{3/2}}{h^3}E^{1/2}$$

(1) 在$T=0\text{K}$，N个电子填满能量从零到E_F的态

$$N=\int_0^{E_F}D(E)\mathrm{d}E=\frac{2}{3}D(E_F)E_F$$

(2) $T\neq 0\text{K}$时，

$$N=\int_0^\infty\frac{D(E)}{\mathrm{e}^{(E-\mu)/kT}+1}\mathrm{d}E$$

(3) 上式以隐函数的形式确定了化学势μ对温度T的依赖关系，$\mu=\mu(T)$. 低温时，$\mu\gg kT$.

$$N=\int_0^\infty\frac{D(E)\mathrm{d}E}{\mathrm{e}^{(E-\mu)/kT}+1}=\int_0^\mu D(E)\mathrm{d}E+\frac{\pi^2}{6}(kT)^2D'(\mu)+\frac{7\pi^4}{360}(kT)^4D'''(\mu)+\cdots$$
$$\approx\frac{8\pi V(2m)^{3/2}}{3h^3}\mu^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right]$$

由此得

$$\mu\approx E_F\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_F}\right)^2\right]$$

式中，$E_F=\mu_0=(h^2/2m)\cdot(3N/8\pi V)^{2/3}$.

9.48　金属 Na 大约有 $2.6\times10^{22}/\mathrm{cm}^3$ 个传导电子，它们可被近似看作是自由电子气体，由此给出

（1）Na 的费米能的近似值（用 eV 表示）；

（2）在室温下电子比热的近似值．

解　（1）费米能

$$E_F \approx \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

将 $\hbar=6.58\times10^{-16}\mathrm{eV\cdot s}$，$m=0.511\mathrm{MeV}/c^2$，$\frac{N}{V}=2.6\times10^{22}\mathrm{cm}^{-3}$代入，得

$$E_F = 3.2\mathrm{eV}$$

（2）比热容

$$c \approx \frac{1}{M}\frac{N}{E_F}k^2T = \frac{k}{m_e}\cdot\frac{kT}{E_F}$$

其中 $m_e=9.11\times10^{-31}\mathrm{kg}$ 为电子质量，$k=1.38\times10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}$为玻尔兹曼常量．室温下 $kT\approx\frac{1}{40}\mathrm{eV}$. 将 E_F 等代入上式得 $c\approx118\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot g^{-1}}$.

9.49　金属固体中的电子可看作三维自由电子气，由此：

（1）得出波数 k 的容许值，画出 $\boldsymbol{k}$ 空间中的费米球壳（用长度为 L 的周期性边界条件）；

（2）对 N 电子系统得到 $T=0\mathrm{K}$ 时 k 的最大值，从而得到费米能的表达式；

（3）简单论证电子对比热的贡献正比于 T.

解　（1）周期性边界条件要求，对粒子可能的运动状态，容器的长度 L 等于其德布罗意波长 λ 的整数倍，即

$$L = |n_x|\lambda, \qquad |n_x| = 0,1,2,\cdots$$

利用波数与波长的关系 $k_x=\frac{2\pi}{\lambda}$，并考虑到每维都有两个传播方向，得到 k_x 的容许值

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_x, \qquad n_x = 0, \pm 1, \pm 2,\cdots$$

同理可得

$$k_y = \frac{2\pi}{L}n_y, \qquad n_y = 0, \pm 1, \pm 2,\cdots$$

$$k_z = \frac{2\pi}{L}n_z, \qquad n_z = 0, \pm 1, \pm 2,\cdots$$

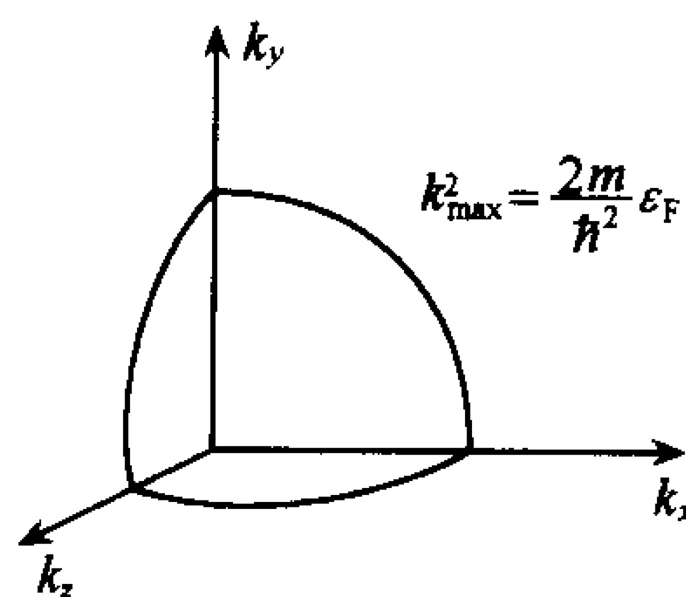


图 9.7

因此能量 $\varepsilon=\frac{p^2}{2m}=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$是离散的．费米球壳如图 9.7 所示．

（2）

$$\mathrm{d}n_x=\frac{L}{2\pi}\mathrm{d}k_x$$

$$\mathrm{d}n_y=\frac{L}{2\pi}\mathrm{d}k_y$$

$$\mathrm{d}n_z=\frac{L}{2\pi}\mathrm{d}k_z$$

因此，在体积 $V=L^3$ 内，在 k_x 到 $k_x+\mathrm{d}k_x$，k_y 到 $k_y+\mathrm{d}k_y$，k_z 到

$k_z+\mathrm{d}k_z$的范围内,自由电子的量子态数为(考虑到自旋的两个方向)

$$\mathrm{d}n=\mathrm{d}n_x\mathrm{d}n_y\mathrm{d}n_z=2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3\mathrm{d}k_x\mathrm{d}k_y\mathrm{d}k_z=\frac{V}{4\pi^3}\mathrm{d}k_x\mathrm{d}k_y\mathrm{d}k_z$$

在 $T=0\mathrm{K}$,电子占据能量最低的状态．根据泡利不相容原理,一个量子态上最多只能容纳一个电子,因此

$$N=\frac{V}{4\pi^3}\iiint\mathrm{d}k_x\mathrm{d}k_y\mathrm{d}k_z=\frac{V}{4\pi^3}\int_0^{k_{\max}}4\pi k^2\mathrm{d}k$$

从而得到

$$k_{\max}=\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{1/3}$$

因此,费米能

$$\epsilon_{\mathrm{F}}=\frac{\hbar^2}{2m}k_{\max}^2=\frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

(3) 在 0K 时电子占据零到 ϵ_{F} 的每一个量子态,温度升高时电子有可能跃迁到能量较高的未被占据的状态去．但是处在低能态的电子要跃迁到未被占据的状态,必须吸取很大的能量,其可能性是极小的．所以绝大多数状态的占据情况实际上并无改变．只在费米能 ϵ_{F} 附近数量级为 kT 的范围内,占据情况发生改变．因此也只有这部分电子对比热容有贡献．以 $N_{有效}$表示这部分电子数,则有 $N_{有效}=\frac{kT}{\epsilon_{\mathrm{F}}}N$. 因此电子(摩尔)比热容为 $c_{\mathrm{v}}=\frac{3}{2}R\left(\frac{kT}{\epsilon_{\mathrm{F}}}\right)\propto T$.

9.50　画出金属的定容比热容 c_{v} 与温度 T 的函数关系图．讨论为什么自由电子对 c_{v} 的贡献正比于 T.

解　如图 9.8 所示．金属比热容．

$$c_{\mathrm{v}}=\gamma T+AT^3$$

其中,第一项为自由电子的贡献,第二项为晶格振动的贡献．绝对零度时,电子都处在能量尽可能低的状态．当金属从绝对零度开始升温时,只有一部分电子被激发,它们的能量在费米能级附近约 kT 的能量范围内．如果 N 为电子总数,那么在温度 T 下,只有量级为 kT/ϵ_{F} 的份数会被热激发．这些电子的每一个都具有能量约为 kT,因此总的电子内能 U 的量级为 $U\approx(NkT/\epsilon_{\mathrm{F}})kT\propto T^2$. 这样,自由电子的比热容 $c_{\mathrm{v}}\propto T$.

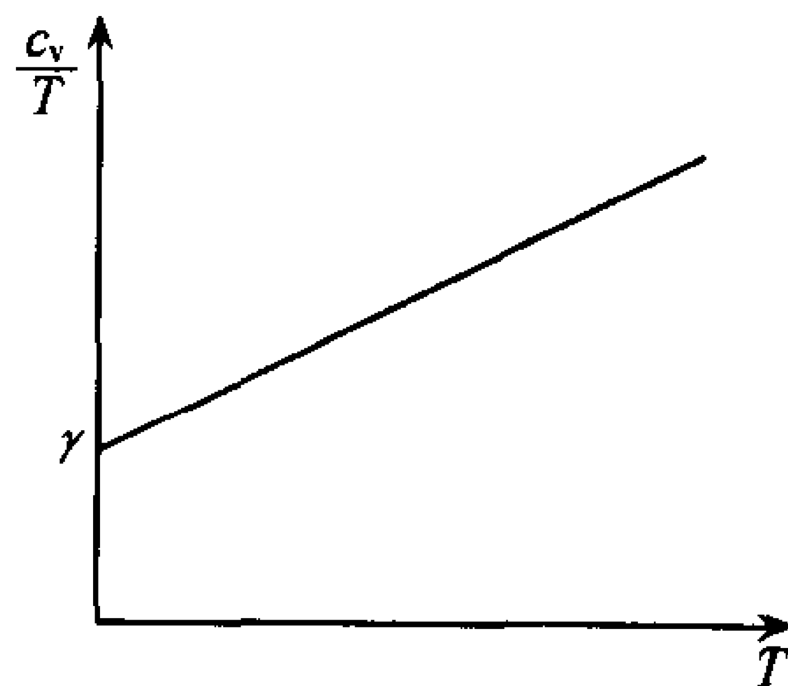


图 9.8

9.51　试对高度简并的三维电子气体,确定下列各量之主项中的温度方幂 n,给出简捷的理由．

(1) 定容比热容;

(2) 固定磁场 H 中自旋对磁矩的贡献．

解　首先考虑积分

$$I=\int_0^{\infty}\frac{f(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}=\int_{-\mu/kT}^{\infty}\frac{f(\mu+kTz)}{\mathrm{e}^z+1}kT\mathrm{d}z$$

$$= kT\int_0^{\mu/kT}\frac{f(\mu-kTz)}{e^{-z}+1}dz + kT\int_0^{\infty}\frac{f(\mu+kTz)}{e^{z}+1}dz$$

$$= \int_0^{\mu}f(x)dx - kT\int_0^{\mu/kT}\frac{f(\mu-kTz)}{e^{z}+1}dz + kT\int_0^{\infty}\frac{f(\mu+kTz)dz}{e^{z}+1}$$

其中用到 $kTz=\varepsilon-\mu$. 因 $\mu/kT\gg1$,可用∞代替第二个积分的上限,得

$$I = \int_0^{\mu}f(x)dx + kT\int_0^{\infty}\frac{f(\mu+kTz)-f(\mu-kTz)}{e^{z}+1}dz$$

$$= \int_0^{\mu}f(x)dx + 2(kT)^2f'(\mu)\int_0^{\infty}\frac{zdz}{e^{z}+1} + \cdots,\ f'(\mu)=\frac{df(\mu)}{d\mu}$$

(1) 能态密度$\propto\varepsilon^{1/2}$,取 $f(\varepsilon)=\varepsilon^{3/2}$,则内能 $E\propto I$,因而 $c_v=\frac{\partial E}{\partial T}\approx T$,即 $n=1$. 事实上,$T\approx0$K 时,因热能小,仅有在费米面上宽约为 T 的跃迁带中的电子被热激发到能量约为 kT 的能级上. 因此,内能与 T 相关的部分为 $\bar{N}T\propto T^2$,即 $c_v\propto T$.

(2) 取 $f(\varepsilon)=\varepsilon^{1/2}$,则 $M\propto I$,因而磁矩 $M\propto M_0(1-\alpha T^2)$,即 $n=0$. 在 $T=0$K 时,自旋与 $\boldsymbol{H}$ 方向一致的费米能 $\varepsilon_{F\uparrow}=\mu+\mu_B H$($\mu_B$ 为玻尔磁子),而相反的自旋的费米能 $\varepsilon_{F\downarrow}=\mu-\mu_B H$,因而有与 $\boldsymbol{H}$ 方向一致的净自旋磁矩存在. 因此,$n=0$.

9.52 给定一个数目 $N=2\times10^{22}$,处在体积 $V=1\text{cm}^3$ 盒子中的电子体系. 盒壁为无穷高势垒. 在因子 5 内计算下列各量及它们对有关物理参数的依赖关系.

(1) 比热容 c;

(2) 磁化率 χ;

(3) 盒壁上的压强;

(4) 平均动能 $\bar{E}$.

解 波矢 $\boldsymbol{k}$ 空间中的态密度为

$$D(\boldsymbol{k})d\boldsymbol{k} = 2V\cdot\frac{4\pi k^2}{8\pi^3}d\boldsymbol{k}$$

动能 $E=\frac{\hbar^2}{2m}k^2$,因此可得能态密度

$$D(E) = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}E^{1/2}$$

考虑 $T=0$K 时的简并电子气体,N 个电子填满能量从零到 $E_F=\frac{\hbar^2}{2m}k_F^2$ 的态. 由

$$N = \int_0^{E_F}D(E)dE = \frac{2}{3}D(E_F)E_F$$

得

$$E_F=\frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

(1) 比热容

$$c \approx D(E_F)k_B^2T \approx \frac{N}{E_F}k_B^2T$$

式中,k_B 是玻尔兹曼常量.

(2) 磁化率

$$\chi = D(E_F)\mu_B^2 \approx \frac{N}{E_F}\mu_B^2$$

其中，μ_B 为玻尔磁子．

(3)、(4)动能平均值

$$\overline{E} = \int_0^{E_F} ED(E)\mathrm{d}E = \frac{2}{5}D(E_F)E_F^2 = \frac{3}{5}NE_F$$

(4) 盒壁上的压强

$$p = -\frac{\mathrm{d}\overline{E}}{\mathrm{d}V} = \frac{2}{3}\frac{NE_F}{V}$$

9.53　对体积 V 中 N 个自旋为$\frac{1}{2}$的费米子构成的理想气体．计算绝对零度极限下的

(1) 化学势；

(2) 单个粒子的平均能量；

(3) 压强；

(4) 泡利自旋磁化率．

证明在高斯单位制下，磁化率可写为 $3\mu_B^2N/2\mu(0)V$，其中 μ_B 为玻尔磁子，$\mu(0)$为绝对零度时的化学势．本题中，可假定每个费米子与外磁场的相互作用能为 $2\mu_BHs_z$，其中 s_z 为自旋的 z 分量．

证　由于粒子的自旋为$\frac{1}{2}$，因此它的 z 分量相对于磁场有朝上(↑)与朝下(↓)两种取向，分别对应能量$\pm\mu_BH$，因此粒子的能量为

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \pm \mu_BH$$

在 0K 时，所考虑的粒子占据费米能 $\mu(0)$以下所有的能级．结果具有正自旋的粒子的动能分布在 0 与 $\mu(0)+\mu_BH$ 之间，具有负自旋的粒子的动能分布在 0 与 $\mu(0)-\mu_BH$ 之间；它们的数目分别由下列各式给出：

$$N_+ = \frac{4\pi V}{3h^3}p_+^3, \qquad \frac{1}{2m}p_+^2 = \mu(0) - \mu_BH$$

$$N_- = \frac{4\pi V}{3h^3}p_-^3, \qquad \frac{1}{2m}p_-^2 = \mu(0) + \mu_BH$$

(1) 总粒子数

$$N = N_+ + N_- = \frac{4\pi V(2m)^{3/2}}{3h^3}[(\mu(0) - \mu_BH)^{3/2} + (\mu(0) + \mu_BH)^{3/2}]$$

若 $\mu(0)\gg\mu_BH$，我们得化学势

$$\mu(0) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

(2) 对于自旋 z 分量为$\frac{1}{2}$及$-\frac{1}{2}$的粒子，费米动量分别为

$$p_+ = [2m(\mu(0) - \mu_BH)]^{1/2}, \quad p_- = [2m(\mu(0) + \mu_BH)]^{1/2}$$

相应的那部分粒子的总能量分别为

$$E_+ = \frac{4\pi V}{h^3}\int_0^{p_+}\left(\frac{p^2}{2m} + \mu_B H\right)p^2 \mathrm{d}p = \frac{4\pi V}{h^3}\left[\frac{p_+^5}{10m} + \frac{\mu_B H}{3}p_+^3\right]$$

$$E_- = \frac{4\pi V}{h^3}\left[\frac{p_-^5}{10m} - \frac{\mu_B H}{3}p_-^3\right]$$

因此单个粒子的平均能量为

$$\frac{E}{N} = \frac{E_+ + E_-}{N} = \frac{4\pi V}{h^3 N}\left[\frac{1}{10m}(p_+^5 + p_-^5) + \frac{\mu_B H}{3}(p_+^3 - p_-^3)\right]$$

对 $\mu(0) \gg \mu_B H$，

$$\frac{E}{N} \approx \frac{3}{5}\mu(0)\left[1 - \frac{5}{2}\left(\frac{\mu_B H}{\mu_0}\right)^2\right]$$

（3）压强

$$p = -\frac{\partial E}{\partial V} = -\frac{\partial E}{\partial \mu(0)} \cdot \frac{\partial \mu(0)}{\partial V} = \frac{2N}{5V}\mu(0) = \frac{2}{5}n\mu(0)$$

（4）$\mu_0 \gg \mu_B H$ 时，磁化强度

$$M = \mu_B(N_- - N_+)/V = \frac{3\mu_B^2 N}{2\mu(0)V}H = \chi H$$

这样，泡利自旋磁化率为

$$\chi = \frac{3N\mu_B^2}{2\mu(0)V}$$

9.54 低温下^{3}He 和^{4}He 的液体混合物分成两个相：浓缩相（几乎是纯的^{3}He）和稀薄相（$T \ll 0.1$K 时大致含 6.5%的^{3}He），较轻的^{3}He 液体浮在稀薄相的上面，^{3}He 原子可以越过分界面．超流体^{4}He 的激发可以忽略不计，而稀薄相的热力学行为可以当作一个粒子数密度为 n_d，有效质量为 m^* 的理想简并费米气来处理（由于^{4}He 的存在，m^* 比^{3}He 的核质量 m_3 要大，实际上 $m^* \approx 2.4m_3$）．浓缩相可以当作粒子密度为 n_c，粒子质量为 m_3 的理想简并费米气来处理．

（1）计算两相的费米能量；

（2）通过简单的物理讨论，估计低温下浓缩相的比热容，$c_c(T, T_{Fc})$，比热容的表达式要清楚地表明 c_c 对 T 和 T_{Fc} 的依赖关系，其中 T_{Fc} 为浓缩相的费米温度，与 T 和 T_{Fc} 无关的常数可以不确定；

（3）需要多少热量才能把各个相分别从 $T=0$K 加热到 T？

（4）假设图 9.9 的容器接上一个泵，这样浓缩相的^{3}He 以每秒 N_s 个原子的速率进入稀薄相，对给定的温度 T，这系统要吸收多大功率？

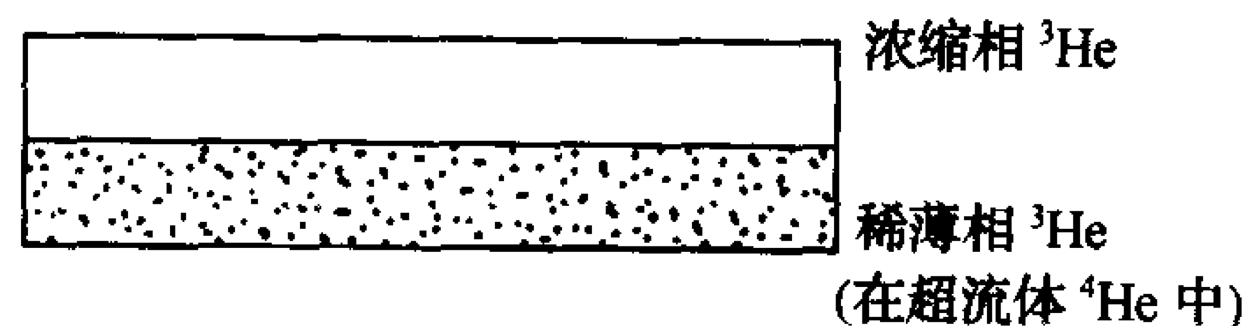


图 9.9

解 （1）因为

$$n = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{2m\varepsilon_F}{h^2}\right)^{3/2}$$

故有

$$\varepsilon_{Fc}=\frac{h^2}{2m_3}\left(\frac{3n_c}{8\pi}\right)^{2/3}$$

$$\varepsilon_{Fd}=\frac{h^2}{2m^*}\left(\frac{3n_d}{8\pi}\right)^{2/3}$$

(2) 对于低温简并费米气，只有能量在$(\varepsilon_F-kT)\sim(\varepsilon_F+kT)$范围内的粒子对比热容有贡献，有效粒子数密度

$$n_{\text{eff}}=n\cdot\frac{kT}{\varepsilon_F}$$

故

$$c_v=\alpha\frac{T}{T_F}$$

式中，α是一个比例常数．

(3) 升温所需的热量为

$$Q_c=\int_0^T c_v\text{d}T=\frac{\alpha_c T^2}{2T_{Fc}}$$

$$Q_d=\int_0^T c_v\text{d}T=\frac{\alpha_d T^2}{2T_{Fd}}$$

(4) 先求低温下的熵(每个粒子)

$$S(T)=\int_0^T\frac{c_v}{T}\text{d}T=\lambda\frac{T}{T_F}(\lambda\text{ 为常数})$$

吸收的功率转化为相变潜热，因此

$$W=N_s(S_d(T)-S_c(T))T=N_sT^2\left(\frac{\lambda_d}{T_{Fd}}-\frac{\lambda_c}{T_{Fc}}\right)$$

四、天体中的理想费米气体

9.55　白矮星中心的温度为$T\approx10^7$K，可以把它看作是含有N个电子和$N/2$个氦核的系统．白矮星的费米温度$T_F\approx10^9$K，因此其电子气体是高度简并的，可以把它看作是温度为绝对零度的理想费米气体．白矮星的存在是气体的简并压力与自引力达到暂态平衡的结果．如果这个气体是极端相对论的，则存在一个临界质量M_c，当白矮星的质量M大于临界质量M_c时，它将坍缩．

(1) 试求电子气体的态密度$D(\varepsilon)$，费米能量ε_F，内能U及简并压强p；

(2) 试导出临界质量M_c的表达式．忽略辐射．

解　(1) 在极端相对论性气体中，电子的能量ε与动量p的关系为$\varepsilon=cp$，c为光速．在能量ε与$\varepsilon+\text{d}\varepsilon$之间，电子状态数为

$$D(\varepsilon)\text{d}\varepsilon=\frac{8\pi Vp^2dp}{h^3}=\frac{8\pi V\varepsilon^2}{h^3c^3}\text{d}\varepsilon\tag{1}$$

强简并电子气体的费米能量$\varepsilon_F=\mu\approx\mu(T\approx0\text{K})=\varepsilon_0$，$\varepsilon_0$为电子在温度$T\approx0$K时的最大能量．由式(1)及方程

$$\int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = N \tag{2}$$

可得,极端相对论性强简并电子气体的费米能量为

$$\varepsilon_F = hc\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3} \tag{3}$$

由式(1)和(3),电子气体的内能为

$$U = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{3}{4}N\varepsilon_F = \frac{3}{4}hcN\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3} \tag{4}$$

由式(4),极端相对论性强简并电子气体的压强 p 为

$$p = \frac{U}{3V} = \frac{N}{4V}\varepsilon_F = \frac{hc}{4}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{4/3} \tag{5}$$

(2) 气体的简并压力与自引力达到暂态平衡的条件,是当星体半径绝热改变 $\mathrm{d}R$ 时,气体内能的改变量与引力势能的改变量之和等于零:

$$-p \cdot 4\pi R^2 \mathrm{d}R + \alpha\frac{GM^2}{R^2}\mathrm{d}R = 0 \tag{6}$$

式中,M 与 R 分别为星体的质量和半径,G 是万有引力常数,α 是量级为 1 的数值因子,取决于星体密度的分布情况. 由式(6)可得星体内的气体压强为

$$p = \frac{\alpha}{4\pi}\cdot\frac{GM^2}{R^4} \tag{7}$$

又 $M \approx Nm_{He}/2 \approx 2Nm_p$,$m_{He}$和 m_p分别是氦原子的质量与质子的质量. 这样,由式(5)与(7)可得,临界质量 M_c 为

$$M_c = \frac{3}{64\pi m_p^2}\left(\frac{3hc}{2\alpha G}\right)^{3/2} \tag{8}$$

在极端相对论情形下,仅当星体具有质量 M_c 时,电子气体的简并压力与自引力能够达到平衡. 如果星体的质量小于 M_c,电子气体的简并压力大于自引力,星体将膨涨而降低电子的动能,使大多数电子变成非相对论的. 如果星体的质量大于 M_c,电子气体的简并压力不足以抗衡自引力,星体将坍缩,直至星体的密度变得很高而产生新的过程.

如果粒子数密度足够大,中微子星可以被看作是相对论性强简并费米气体. 此题的讨论与结果,可用于中微子星.

9.56 如果粒子数密度足够大,中微子星可以作相对论性强简并费米气体处理. 试导出连接星体质量与半径的平衡条件.

解 见题 9.55.

9.57 白矮星是由温度远小于费米温度的强简并电子气组成的. 只要电子是非相对论的,该体系就能抵抗引力塌缩而保持稳定.

(1) 当费米动量为$\frac{m_e c}{10}$时,求电子数密度;

(2) 在此条件下求电子气的压力.

解 (1)

$$N = \frac{2V}{h^3}\iiint\limits_{p \leqslant p_F} \mathrm{d}\boldsymbol{p}$$

故

$$n = \frac{N}{V} = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{p_F}{h}\right)^3$$

当 $p_F=\frac{m_e c}{10}$时，$n=\frac{8\pi}{3}\left(\frac{m_e c}{10h}\right)^3=5.8\times10^{32}\mathrm{m}^{-3}$.

（2）强简并费米气（零价近似下）的能量为

$$\overline{E}=\frac{3}{5}N\mu_0$$

压强为

$$p=\frac{2}{3}\frac{\overline{E}}{V}=\frac{2}{5}n\mu_0=\frac{2}{5}n\cdot\frac{p_F^2}{2m}=9.4\times10^{16}\mathrm{N/m^2}$$

9.58 白矮星是由电子的简并压力支持着的恒星．作为一个简化模型，我们考虑一个由电子和完全电离的硅(Si^{28})离子组成的，有均匀密度的理想气体球（注意，均匀密度是和流体静平衡矛盾的，因为这样一来压力也要处处相等；另外，理想气体的假设也不可靠．然而此模型的诸种缺点，对我们所考虑的问题并不重要）．令 n_i 表示硅离子数密度，$n_e=14n_i$表示电子数密度（硅的原子序数为 14）．

（1）求电子的平均动能 $\overline{E}_e$ 和电子数密度 n_e 之间的关系．设电子数密度大到使电子是极端相对论的，即电子的静能和总能相比可以忽略；

（2）如果气体静质量密度为 $\rho=10^9\mathrm{g/cm^3}$，求 $\overline{E}_e$（用 MeV 表示），并求白矮星中心部分硅离子的平均能量 $\overline{E}_i$．设 $T=10^8\mathrm{K}$，离子气可以用麦克斯韦-玻尔兹曼统计来处理．由此检验 $\overline{E}_e\gg\overline{E}_i$；

（3）如果 M 为恒星质量，R 为其半径，则引力势能为

$$u_G=\frac{3GM^2}{5R}$$

在内能主要是极端相对论电子的运动动能的情况下，由位力定理有，内能近似等于引力势能．设电子质量对恒星质量的贡献可以忽略，证明恒星（白矮星）质量可以用基本物理常数来表示，给出其结果并和太阳质量作一比较，$M_\odot=2\times10^{30}\mathrm{kg}$.（可以证明，这是白矮星质量上限的近似值．）

解　（1）利用电子气强简并近似和 $\varepsilon=pc$，由电子的量子态密度

$$\frac{2}{h^3}\mathrm{d}\boldsymbol{p}=\frac{8\pi}{h^3c^3}\varepsilon^2\mathrm{d}\varepsilon$$

有

$$n_e=\int_0^{\varepsilon_F}\frac{8\pi}{h^3c^3}\varepsilon^2\mathrm{d}\varepsilon=\frac{8\pi}{3h^3c^3}\varepsilon_F^3$$

因此

$$\varepsilon_F=hc\left(\frac{3n_e}{8\pi}\right)^{1/3}$$

$$\overline{E}_e=\frac{\int_0^{\varepsilon_F}\varepsilon\cdot\varepsilon^2\mathrm{d}\varepsilon}{\int_0^{\varepsilon_F}\varepsilon^2\mathrm{d}\varepsilon}=\frac{3}{4}\varepsilon_F=\frac{3}{4}hc\left(\frac{3n_e}{8\pi}\right)^{1/3}$$

（2）当 $\rho=10^9\mathrm{g/cm^3}$ 时，

$$n_e=14n_i=3\times10^{32}\mathrm{m}^{-3}=3\times10^{38}\mathrm{m}^{-3}$$

$$\overline{E}_e = 5 \times 10^{-13}\text{J} = 3\text{MeV}$$

$$\overline{E}_i = \frac{3}{2}kT = 2 \times 10^{-15}\text{J} = 1.3 \times 10^{-2}\text{MeV}$$

显然，

$$\overline{E}_i \ll \overline{E}_e$$

（3）由位力定理有

$$\left(\frac{4\pi}{3}R^3 n_e\right) \cdot \frac{3}{4}hc\left(\frac{3n_e}{8\pi}\right)^{1/3} = \frac{3}{5}\frac{GM^2}{R}$$

注意到

$$M = \frac{4\pi}{3}R^3 \frac{n_e}{14}m_i = \frac{8\pi}{3}R^3 n_e m_p$$

$$R = \frac{1}{8m_p}\left(\frac{15hc}{\pi G n_e}\right)^{1/2}\left(\frac{3n_e}{8\pi}\right)^{1/6}$$

得

$$M = \frac{15}{128\pi} \cdot \frac{hc}{Gm_p^2}\sqrt{\frac{5hc}{2G}} = 8.5 \times 10^{30}\text{kg} = 4.1M_\odot$$

9.59　（1）已知太阳质量为 2×10^{33}g，假设太阳主要由氢原子组成，试估计其中的电子数；

（2）具有一个太阳质量的白矮星，半径 2×10^9cm，其内原子完全电离，以 eV 为单位，求费米能的数值；

（3）如果上述白矮星的温度为 10^7K，试讨论电子和核子的简并性；

（4）如果一个半径为 10km、具有一个太阳质量的脉冲星含有上述数目的电子，求相应的费米能的量级．

解　（1）电子数

$$N = \frac{M_\odot}{m_p} = \frac{2 \times 10^{33}\text{g}}{1.67 \times 10^{-24}\text{g}} \approx 1.2 \times 10^{57}$$

（2）电子费米能

$$E_F^{(e)} = \frac{h^2}{2m_e}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3} = \frac{h^2}{2m_e}\left(\frac{9}{32\pi^2}\frac{N}{R^3}\right)^{2/3} \approx 4 \times 10^4\text{eV}$$

核子的费米能

$$E_F^{(n)} = \frac{m_e}{m_n}E_F^{(e)} = \frac{1}{1840}E_F^{(e)} \approx 22\text{eV}$$

（3）

$$E_F^{(e)}/k_B = 4\times10^8\text{K} > 10^7\text{K}$$

$$E_F^{(n)}/k_B = 2\times10^5\text{K} \ll 10^7\text{K}$$

所以在白矮星中电子是强简并的而核子是弱简并的．

（4）脉冲星中电子的费米能

$$E'^{(e)}_F \cdot \left(\frac{R}{R'}\right)^2 E_F^{(e)} = 4 \times 10^6 E_F^{(e)} = 1.6 \times 10^5\text{MeV}$$

9.60　在粒子数密度多大时，自由电子气的电子动能才能使如下反应发生：

$$质子 + 电子 + 0.8\text{MeV} \rightarrow 中子$$

考虑 $T=0\text{K}$ 的情况，并由此估计中子星的密度下限.

解　$T=0\text{K}$ 时，电子气的费米能量与数密度有如下关系：

$$n = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{2m\varepsilon_F}{h^2}\right)^{3/2}$$

反应发生条件为 $\varepsilon_F \geqslant 0.8\text{MeV}$. 故

$$n_{\min} = 3.24 \times 10^{36}\text{m}^{-3}$$

中子星密度下限

$$\rho_{\min} = m_n \cdot n_{\min} = 5.4 \times 10^9 \text{kg/m}^3$$

9.61　假定一中子星是一团具有球对称平衡结构的高度简并的非相对论中子气体. 它们由一个处在其中心、质量为 M、半径为 r_0 的重物的吸引力而聚在一起. 忽略中子间的一切相互作用. 对 $r>r_0$，作为 r 的函数计算出此星的中子密度分布.

解　简并费米气体的密度 $\rho \propto \mu^{3/2}$，压强 $p \propto \mu^{5/2}$，μ 为化学势. 因此，$p=a\rho^{5/3}$，式中，a 是一个比例常数.

当气体膨胀使球体半径增加 $\text{d}r$ 时，气体克服引力做功 $4\pi r^2 p\text{d}r$，并使气体势能增加 $\alpha GM \cdot 4\pi r^2 \rho \text{d}r/r$，$\alpha$ 是量级为 1 的数值因子，G 是牛顿引力常数，M 是中子星内核的质量. 由两者相等可得压强

$$p = \frac{\alpha GM}{r}\rho$$

因而，中子星的密度分布为

$$\rho = \left(\frac{\alpha GM}{a} \cdot \frac{1}{r}\right)^{3/2}$$

9.62　在宇宙极早期，与 kT 相比忽略粒子质量和化学势是很好的近似.

(1) 写出在这些条件下，处于热平衡的无相互作用费米气体的平均粒子数密度和能密度(不必计算数量级为 1 的无量纲积分)；

(2) 若气体准静态绝热膨胀，平均粒子数密度和能密度如何依赖于体系的尺度？在以下的(3)和(4)中，假设 $T\approx 10^{11}\text{K}$ 时，费米子主要是电子和正电子；

(3) 在(1)中做的假设，即粒子无相互作用，有无道理？为什么？[提示：库仑作用能的平均值是多少？正电子电荷量$=1.6\times 10^{-19}\text{C}$，玻尔兹曼常量 $k=1.38\times 10^{-16}\text{erg}\cdot\text{K}^{-1}$]；

(4) 若电子-正电子气体的作用截面具有典型的汤姆孙反应截面量级 $\sigma_T=\frac{8\pi}{3}r_0^2$(经典电子半径 $r_0=2.8\times 10^{-13}\text{cm}$)，估计粒子间碰撞的平均自由时间. 如果(2)中的膨胀率$\approx 10^4\text{s}^{-1}$，假设气体保持在热平衡是否合理？为什么？

解　(1) 根据近似条件，有粒子能量 $\varepsilon=cp$，$\mu/kT\approx 0$，因此

$$N = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}4\pi\int_0^\infty p^2\text{d}p/(\text{e}^{cp/kT}+1)$$

平均粒子数密度

$$n = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3\int_0^\infty \frac{x^2\text{d}x}{\text{e}^x+1}$$

平均能密度

$$\rho=\frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 kT\int_0^\infty \frac{x^3\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x+1}$$

（2）准静态绝热膨胀过程满足方程 $\mathrm{d}(\rho V)=-p\mathrm{d}V$. 忽略质量，可知压力 $p=\frac{1}{3}\rho$（类似于光子），因此有

$$\mathrm{d}\rho/\rho=-\frac{4}{3}\mathrm{d}V/V$$

$$\rho\propto V^{-4/3}$$

由此还可得 $T\propto V^{-1/3}$，故粒子数密度 $n\propto V^{-1}$.

（3）粒子间的平均间隔 $r\propto n^{-1/3}$. 库仑相互作用与粒子动能之比为

$$\frac{e^2/r}{kT}\propto\frac{e^2n^{1/3}}{kT}\propto e^2/\hbar c\approx\frac{1}{137}$$

即相互作用远小于动能，说明(1)中的假设合理.

（4）平均自由时间 $t\approx(nv\sigma_{\mathrm{T}})^{-1}$，其中平均速率

$$v\approx\left(\frac{kT}{m_e}\right)^{1/2}$$

因此

$$t\approx\left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^{-3}\sigma_{\mathrm{T}}^{-1}\left(\frac{kT}{m_e}\right)^{-1/2}\approx 10^{-23}\mathrm{s}$$

可见粒子的平均自由时间与膨胀的时间尺度 10^{-4}s 相比为 0. 粒子间这种快速频繁的碰撞，可以保持体系热平衡.

第十章　玻色-爱因斯坦统计

一、理想玻色气体的玻色-爱因斯坦分布

10.1　一玻色气体有 N 个粒子，$N\gg1$. 每个粒子有两个能级，能量分别为 0 与 ε；简并度分别为 g_1 与 g_2. 试确定低能级占有数为高能级占有数两倍时的温度 T.

解　已知 N_1 与 N_2 分别为低能级占有数与高能级占有数，则 $N_1+N_2=N$. 这样，由 $N_1=2N_2$，我们有

$$N_1 = 2N/3 \tag{1}$$

$$N_2 = N/3 \tag{2}$$

设 ε_i、g_i、N_i 分别为能级 i 的能量、简并度及占有数，则玻色气体的最概然分布为

$$N_i = \frac{g_i}{\exp[\beta(\varepsilon_i - \mu)] - 1} \tag{3}$$

式中 $\beta=1/kT$. 利用式(1)和(3)，我们可得

$$N_1 = \frac{2N}{3} = \frac{g_1}{\exp(-\mu/kT) - 1} \tag{4}$$

由式(4)可得

$$\mu = -kT\ln\left(1 + \frac{3g_1}{2N}\right) \tag{5}$$

利用式(2)和(3)，我们可得

$$N_2 = \frac{N}{3} = \frac{g_2}{\exp[(\varepsilon - \mu)/kT] - 1} \tag{6}$$

由式(6)有

$$\varepsilon - \mu = kT\ln\left(1 + \frac{3g_2}{N}\right) \tag{7}$$

由式(5)和(7)，我们得到所求温度为

$$T = \frac{\varepsilon}{k\ln[(2N + 6g_2)/(2N + 3g_1)]} \tag{8}$$

10.2　证明非相对论玻色气体的压强 $p=2u/3$，极端相对论玻色气体的压强$p=u/3$，式中 $u=U/V$ 为内能密度.

证　按周期性边界条件，对粒子的德布罗意波，波矢量的 x 分量 $k_x=2\pi n_x/L$，动量的 x 分量 $p_x=\hbar k_x=hn_x/L$，式中 L 是容器的边长，量子数 $n_x=0,\pm1,\pm2,\cdots$. 气体体积 $V=L^3$.

(1) 已知 ε_l、p_l、N_l 分别为粒子能级 l 的能量、动量及占有数. 对非相对论粒子，粒子能量为

$$\varepsilon_l = \frac{p_l^2}{2m} = a_l V^{-2/3} \tag{1}$$

式中，$l=n_x^2+n_y^2+n_z^2$，$a_l=lh^2/2m$ 与 V 无关. 利用式(1)，我们可得气体压强为

$$p = -\sum_l N_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} = \frac{2U}{3V} = \frac{2}{3}u \tag{2}$$

（2）对极端相对论性粒子，粒子能量为

$$\varepsilon_l = cp_l = b_l V^{-1/3} \tag{3}$$

式中，$l=n_x^2+n_y^2+n_z^2$，c 是光速，$b_l=ch\sqrt{l}$ 与 V 无关. 令 N_l 为能级 l 的占有数. 利用式(3)，我们可得气体压强为

$$p = -\sum_l N_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} = \frac{U}{3V} = \frac{1}{3}u \tag{4}$$

本题的结果适用于所有理想气体，包括玻尔兹曼气体、费米气体、玻色气体 .

10.3 证明玻色气体的熵 S 可表示为

$$S = -k\sum_i [f_i \ln f_i - (1+f_i)\ln(1+f)]$$

式中，f_i 为单粒子态 i 上的占有数.

证 证法一：已知 ε_j 和 f_j 分别为单粒子量子态 j 的能量及占有数，$\beta=1/kT$，T 和 μ 分别为气体的温度与化学势，k 是玻尔兹曼常量. 玻色气体的最概然分布为

$$f_j = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_j-\mu)]-1} \tag{1}$$

由式(1)可得

$$\exp[\beta(\varepsilon_j-\mu)] = \frac{1+f_j}{f_j} \tag{2}$$

$$\varepsilon_j - \mu = kT[\ln(1+f_j) - \ln f_j] \tag{3}$$

由式(1)，玻色气体的粒子数为

$$N = \sum_j \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_j-\mu)]-1} \tag{4}$$

玻色气体的内能为

$$U = \sum_j \frac{\varepsilon_j}{\exp[\beta(\varepsilon_j-\mu)]-1} \tag{5}$$

利用关系式 $pV=kT\ln\Xi$，式中，Ξ 是巨配分函数；对玻色气体，$\ln\Xi=-\sum_j \ln\{1-\exp[-\beta(\varepsilon_j-\mu)]\}$，因而，巨势 $J=-pV$ 为

$$J = kT\sum_j \ln\{1-\exp[-\beta(\varepsilon_j-\mu)]\} \tag{6}$$

熵 $S=(U-N\mu-J)/T$. 由式(2)～(6) 可得，玻色气体的熵为

$$S = -k\sum_j [f_j \ln f_j - (1+f_j)\ln(1+f_j)] \tag{7}$$

证法二：令 ε_i、g_i、N_i 分别为单粒子能级 i 的能量、简并度及占有数. 对给定的分布 $\{\varepsilon_i, g_i, N_i\}$，计及粒子的全同性，玻色气体的微观状态数为

$$W = \prod_i \frac{(g_i+N_i-1)!}{N_i! \cdot (g_i-1)!} \tag{8}$$

按照熵的玻尔兹曼公式 $S=k\ln W$，利用式(8)，费米气体的熵为

$$S = k\sum_i[\ln(g_i + N_i - 1)! - \ln N_i! - \ln(g_i - 1)!] \tag{9}$$

假定 $g_i \gg 1, N_i \gg 1$，可以用 Stirling 近似公式，则式(9)可化为

$$\begin{aligned} S &= -k\sum_i g_i[(N_i/g_i)\ln(N_i/g_i) - (1 + N_i/g_i)\ln(1 + N_i/g_i)] \\ &= -k\sum_j[f_j\ln f_j - (1 + f_j)\ln(1 + f_j)] \end{aligned} \tag{10}$$

式中，$f_j = N_j/g_j$ 是单粒子态 j 上的占有数. 当 $f_j \ll 1$ 时，式(10)化为

$$S = -k\sum_j f_j\ln f_j + Nk \tag{11}$$

在熵的表达式(11)中，计及了粒子的全同性.

10.4　试对非相对论性无自旋理想玻色气体：

(1) 给出粒子能量在 ε 和 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 间的粒子数；

(2) 证明在 $d \gg \lambda$ 的极限下，玻色-爱因斯坦分布与麦克斯韦-玻尔兹曼分布相同，这里 d 为粒子间的平均距离，λ 为粒子热运动的德布罗意波长；

(3) 假定 $d \gg \lambda$，求粒子的平均能量，要求准确到一阶修正量. 已知 Γ 函数

$$\Gamma(n) = \int_0^\infty \mathrm{e}^{-x}x^{n-1}\mathrm{d}x, \quad \Gamma(n) = (n-1)\Gamma(n-1)$$

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}, \quad \Gamma(1) = 1$$

解　(1) 自旋量子数为 s 的粒子的能态密度为

$$D(\varepsilon) = \frac{2\pi}{h^3}V(2m)^{3/2}g_s\sqrt{\varepsilon} \tag{1}$$

式中，$g_s = 2s+1$ 为自旋简并度. 若 $s=0$，则 $g_s=1$ 利用式(1)和玻色-爱因斯坦分布，我们可得粒子能量在 ε 和 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 间的粒子数为

$$N(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{2\pi}{h^3}V(2m)^{3/2}g_s \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\exp[(\varepsilon-\mu)/kT] - 1}\mathrm{d}\varepsilon \tag{2}$$

(2) 在非简并条件下，$\exp(\mu/kT) \ll 1$，玻色-爱因斯坦分布化为麦克斯韦-玻尔兹曼分布. 由式(2)可得

$$N = \int_0^\infty N(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{V}{\lambda^3}g_s\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \tag{3}$$

式中，$\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$ 为粒子热运动的德布罗意波长. 由式(3)可得

$$(d/\lambda)^3 g_s\exp(\mu/kT) = 1 \tag{4}$$

式中，$d=(V/N)^{1/3}$ 为粒子间的平均距离. 气体的非简并条件是气体逸度 $\exp(\mu/kT) \ll 1$. 由式(4)，气体的非简并条件可表示为

$$d \gg \lambda \tag{5}$$

(3) 利用式(4)，在弱简并条件 $\exp(\mu/kT) < 1$ 下，我们可得

$$\begin{aligned} \frac{1}{\exp[(\varepsilon-\mu)/kT] - 1} &= \exp\left(\frac{\mu-\varepsilon}{kT}\right)\left[1 + \exp\left(\frac{\mu-\varepsilon}{kT}\right)\right] \\ &= g_s^{-1}\left(\frac{\lambda}{d}\right)^3\left[\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) + g_s^{-1}\left(\frac{\lambda}{d}\right)^3\exp\left(-\frac{2\varepsilon}{kT}\right)\right] \end{aligned} \tag{6}$$

由式(2)与(6)可得，弱简并玻色气体分子的平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N} = \int_0^\infty \varepsilon N(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{3}{2}NkT\left[1 - \frac{1}{4\sqrt{2}g_s}\left(\frac{\lambda}{d}\right)^3\right] \tag{7}$$

10.5 非简并玻色气体的气体逸度 $y=(n/g)\cdot(h^2/2\pi mkT)^{3/2}\ll 1$，式中 $n=N/V$ 为气体粒子数密度，m 为粒子的质量，g 是与“内部结构”(例如自旋)相关的权重因子或简并度. 对弱简并玻色气体，气体逸度 $\lambda=\exp(\beta\mu)=\exp(-\alpha)<1$，式中 $\alpha=-\beta\mu, \beta=1/kT$，$T$ 和 μ 分别为气体的温度与化学势. 我们可令

$$\lambda = a_1 y + a_2 y^2 + a_3 y^3 + \cdots$$

试求展开系数 a_1、a_2、a_3. 求弱简并玻色气体的化学势及巨配分函数.

解 令 ε_l 和 g_l 分别为单粒子能级 l 的能量和简并度，则理想玻色气体的巨配分函数的对数为

$$\ln\Xi = -\sum_l g_l \ln[1 - \lambda\exp(-\beta\varepsilon_l)] = -\int_0^\infty D(\varepsilon)\ln[1 - \lambda\exp(-\beta\varepsilon)]\mathrm{d}\varepsilon \tag{1}$$

式中，气体逸度 $\lambda=\exp(\beta\mu)=\exp(-\alpha)$，单粒子态密度 $D(\varepsilon)$ 为

$$D(\varepsilon) = \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2} gV\sqrt{\varepsilon} \tag{2}$$

m 为粒子的质量，g 是与“内部结构”(例如自旋)相关的权重因子或简并度，V 为气体体积. 在弱简并条件下，$\lambda<1$，$x=\lambda\exp(-\beta\varepsilon)<1$. 利用

$$\ln(1-x) = -\sum_{l=1}^\infty \frac{x^l}{l}$$

可把式(1)改写为

$$\ln\Xi = \frac{N}{y}\sum_{l=1}^\infty \frac{\lambda^l}{l^{5/2}} \tag{3}$$

式中，y 是非简并玻色气体的气体逸度：

$$y = \frac{n}{g}\cdot\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \tag{4}$$

$n=N/V$ 为气体粒子数密度，利用式(3)，气体粒子数为

$$N = -\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}\right)_{\beta,V} = \lambda\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\lambda}\right)_{\beta,V} = \frac{N}{y}\sum_{l=1}^\infty \frac{\lambda^l}{l^{3/2}} \tag{5}$$

由式(5)可得

$$y = \sum_{l=1}^\infty \frac{\lambda^l}{l^{3/2}} \tag{6}$$

令

$$\lambda = \sum_{l=1}^\infty a_l y^l \tag{7}$$

把式(7)代入式(6)，由等式两边 y 的同次幂的系数相等可得

$$a_1 = 1$$

$$a_2 = -1/2\sqrt{2} = -0.3536$$

$$a_3 = 1/4 - 1/3\sqrt{3} = 0.05755 \tag{8}$$

由式(7)和(8)，可得弱简并玻色气体的化学势为

$$\mu = kT\ln\lambda = kT(\ln y - 0.3536y - 4.950 \times 10^{-3}y^2) \tag{9}$$

把式(7)和(8)代入式(3),可得弱简并玻色气体的巨配分函数为

$$\Xi = \exp\left\{N\left[1 - \frac{y}{4\sqrt{2}} - \left(\frac{2}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{8}\right)y^2 + \cdots\right]\right\} \tag{10}$$

巨配分函数比配分函数容易处理,这使它有了重要的应用价值.在量子统计效应或粒子间的相互作用有重要影响时,利用巨配分函数特别有效.利用巨配分函数讨论理想费米气体和理想玻色气体的量子统计效应,就是重要的实例.

10.6 已知弱简并玻色气体的巨配分函数为

$$\Xi = \exp\left\{N\left[1 - \frac{y}{4\sqrt{2}} - \left(\frac{2}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{8}\right)y^2 + \cdots\right]\right\}$$

式中,$y=(n/g)\cdot(h^2/2\pi mkT)^{3/2}$是非简并玻色气体的气体逸度,$n=N/V$为气体粒子数密度,$m$为粒子的质量,$g$是与"内部结构"(例如自旋)相关的权重因子或简并度.弱简并玻色气体的化学势为

$$\mu = kT\ln\lambda = kT(\ln y - 0.3536y - 4.950 \times 10^{-3}y^2)$$

式中,T为气体温度.试用温度T,粒子数N及非简并玻色气体的气体逸度y给出弱简并玻色气体的内能U、压强p、熵S、自由能F及焓H.

解 已知弱简并玻色气体的巨配分函数的对数为

$$\ln\Xi = N\left[1 - \frac{y}{4\sqrt{2}} - \left(\frac{2}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{8}\right)y^2 + \cdots\right] \tag{1}$$

式中,$y=(n/g)\cdot(h^2/2\pi mkT)^{3/2}$是非简并玻色气体的气体逸度,$n=N/V$为气体粒子数密度,$m$为粒子的质量,$g$是与"内部结构"(例如自旋)相关的权重因子或简并度.关系式$pV=kT\ln\Xi$是统计力学与热力学间的重要桥梁或纽带.利用这个式子,由式(1),弱简并玻色气体的压强为

$$p = nkT(1 - 0.1768y - 3.300 \times 10^{-3}y^2) \tag{2}$$

式(2)是弱简并玻色气体的物态方程.

非相对论理想气体内能$U=3pV/2$.由式(2)可得,弱简并玻色气体的内能为

$$U = \frac{3}{2}NkT(1 - 0.1768y - 3.300 \times 10^{-3}y^2) \tag{3}$$

经典理想气体的内能$U=3NkT/2$,$(\partial U/\partial n)_{N,T}=0$;这表示经典理想气体内没有相互作用势能.因为$y\propto n$,由式(3),我们可得$(\partial U/\partial n)_{N,T}<0$;这意味种理想玻色气体具有"引力势能",玻色气体的粒子间有"吸引力".这是一种"宏观量子效应".

又,已知弱简并玻色气体的化学势为

$$\mu = kT(\ln y - 0.3536y - 4.950 \times 10^{-3}y^2) \tag{4}$$

熵$S=(pV-N\mu+U)/T$.由式(2)~(4)可得,弱简并玻色气体的熵为

$$S = Nk(2.5 - \ln y - 8.839 \times 10^{-2}y - 3.300 \times 10^{-3}y^2) \tag{5}$$

自由能$F=U-TS$.由式(3)与(5)可得,弱简并玻色气体的自由能为

$$F = -NkT(1 - \ln y + 0.177y + 1.650 \times 10^{-3}y^2) \tag{6}$$

非相对论理想气体的焓$H=U+pV=5pV/2$.利用式(2)可得,弱简并玻色气体的焓为

$$H = \frac{5}{2}NkT(1 - 0.1768y - 3.300 \times 10^{-3}y^2) \tag{7}$$

10.7　一容器内有强简并玻色气体，容器外为真空. 在容器一壁上开有一小孔. 小孔面积为 A，小孔直径远远小于气体分子的平均自由程. 试求在单位时间内从小孔逸出的分子数.

解　粒子动能为 $\varepsilon = mv^2/2$，式中 m 和 v 分别为粒子质量与速度；粒子自旋简并度为 $g_s = 2s+1$，s 为自旋量子数. 按玻色-爱因斯坦分布，在单粒子态 i 上的占有数为

$$f(\varepsilon_i) = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_i - \mu)] - 1} \tag{1}$$

式中，$\beta = 1/kT$，T 和 μ 分别为气体的温度与化学势；对强简并玻色气体，$\mu \approx 0$. 因为小孔直径远远小于气体分子的平均自由程，孔径很小，可以认为过程是准静态的，气体始终处于平衡态. 这样，由式(1)，在单位时间内从小孔逸出的分子数为

$$\begin{aligned}\frac{dN}{dt} &= g_s\left(\frac{m}{h}\right)^3 A\int_0^\infty v_x dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y \int_{-\infty}^\infty f dv_z = \frac{\pi}{2}g_s\left(\frac{m}{h}\right)^3\left(\frac{2kT}{m}\right)^2 A\int_0^\infty \frac{x dx}{\exp(x) - 1} \\ &= \frac{mg_s}{3h^3}A(\pi kT)^2\end{aligned} \tag{2}$$

式中，$x = \beta\varepsilon = mv^2/2kT$.

10.8　(1) 解释玻尔兹曼统计、费米统计和玻色统计，特别是它们之间的差别. 它们同全同粒子不可分辨性有什么联系？

(2) 为什么在高温极限下，上述三种类型的统计之间的差别变得不重要？多高的温度才行？不要只是引用公式.

(3) 对于散布在二维平面上的中子集合，温度在什么范围内必须用量子统计？设单位面积上的中子数为 $10^{12}/\mathrm{cm}^2$ 量级.

解　(1) 玻尔兹曼统计. 对定域系，粒子是可分辨的，每一个单粒子量子态上所能容纳的粒子数不受限制. 能级 ε_l 上的平均粒子数为

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta\varepsilon_l}$$

其中，ω_l 为第 l 能级的简并度，$\alpha = -\beta\mu$，$\beta = 1/kT$.

费米统计. 对于费米子组成的非定域体系，粒子不可分辨，满足泡利不相容原理，能级 ε_l 上的平均粒子数为

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_l} + 1}$$

玻色统计. 对于玻色子组成的非定域体系，粒子不可分辨，每一个单粒子量子态上所能容纳的粒子数不受限制，能级 ε_l 上的平均粒子数为

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_l} - 1}$$

(2) 由(1)的结果可知，当 $e^\alpha \gg 1$，即 $e^{-\alpha} \ll 1$ 时，

$$\frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_l} \pm 1} \approx \omega_l e^{-\alpha - \beta\varepsilon_l}$$

费米统计和玻色统计过渡到玻尔兹曼统计，三者之间的差别消失. 由

$$e^{-\alpha} = n\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}$$

n 为粒子数密度. 可知，当 $T \gg \frac{n^{2/3}h^2}{2\pi mk}$ 时，上述条件满足. 所以，在高温低密度极限下，三种统计的差别变得不重要. 在物理上可做如下理解：当 $e^{\alpha} \gg 1$ 时，显然有 $\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1$，任一量子态上的平均粒子数远小于 1. 这是因为在高温低密度下，可供粒子占据的微观状态数目很大，远远超过粒子总数. 这样，二个粒子同处在一个量子态的概率是很小的，泡利不相容原理自动满足，使费米子和玻色子统计性质的差别消失.

(3) 用量子统计处理二维体系的必要性，体现为两点：一个是粒子的不可分辨及泡利不相容原理，这要求 $e^{-\alpha} = n\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)$ 不是远小于 1(简并)；另一个是能级量子化，这要求能级间隔 ΔE 不是远小于 kT(能级离散).

对于二维中子体系，由 $\Delta E \approx kT$，得

$$\frac{\Delta E}{kT} = \frac{h^2}{2mkTL^2} \approx 1$$

L 为体系尺度. 取 $L \approx 1\text{cm}$，则 $T \approx 10^{-13}\text{K}$. 所以一般温度下能级都是准连续的. 因此用量子统计的必要性主要由强简并条件

$$e^{-\alpha} = n\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right) \gtrsim 1$$

决定. 将各量数值代入，计算得 $T \lesssim 10^{-2}\text{K}$ 时，必须用量子统计.

10.9　考虑由近独立无自旋玻色子组成的量子气体，每个粒子质量为 m，并可在体积 V 中自由运动.

(1) 在低温范围内，求能量和比热，并讨论为什么可以把化学势当作 0；

(2) 讨论光子的情况，证明能量正比于 T^4.

解　(1) 玻色分布为 $\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}-1}$，要求 $\mu < \varepsilon$，一般地

$$N = \int \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1} \cdot \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon$$

若粒子基态能量为 0，则 $\mu < 0$. 当 T 减小时，化学势 μ 增加，一直到 $\mu \approx 0$，有

$$N = \int \frac{1}{e^{\varepsilon/kT} - 1} \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon$$

若温度再低，则发生玻色凝聚，这时 $\mu \approx 0$. 故玻色系统在极低温度下可以认为 $\mu = 0$. 这种非凝聚态气体的粒子数是不守恒的. 能量密度 u 和比热容 c 由下式求得：

$$u = \int \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1} \cdot \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon = \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{5/2}\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1}dx$$

$$c = 5\pi k\left(\frac{2mkT}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1}dx$$

(2) 对光子，不论什么温度下均有 $\mu = 0$. 这时态密度为 $\frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}$，能量密度

$$u = \frac{1}{\pi^2 c^3}\int \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

故 $$u \propto T^4$$

10.10 (1)坐标和动量空间的约化密度矩阵是什么？

(2) 令 $\phi(\boldsymbol{p}_1,\boldsymbol{p}_2)$表示动量空间的约化密度矩阵，证明：若 ϕ 为对角的，即 $\phi(\boldsymbol{p}_1,\boldsymbol{p}_2)=f(\boldsymbol{p}_1)\delta_{\boldsymbol{p}_1,\boldsymbol{p}_2}$，那么坐标空间的密度矩阵的对角元素为常数.

解 (1) 约化密度矩阵为密度算符 $\hat{\rho}(t)$在正交完备的单粒子态表象中的矩阵表示. 密度算符 $\hat{\rho}(t)$由下式定义 $\hat{\rho}=\dfrac{\exp(-\beta\hat{H})}{\mathrm{tr}[\exp(-\beta\hat{H})]}$，任一算符 O 的期望值为

$$\langle\hat{O}\rangle = \mathrm{tr}[\hat{O}\hat{\rho}(t)]$$

由坐标空间的单粒子态的一组正交完备基为$\{|\boldsymbol{r}\rangle\}$，可得坐标约化密度矩阵$\langle\boldsymbol{r}'|\hat{\rho}(t)|\boldsymbol{r}\rangle$. 同样，动量空间约化密度矩阵为$\langle\boldsymbol{p}'|\hat{\rho}(t)|\boldsymbol{p}\rangle$，$\{|\boldsymbol{p}\rangle\}$为动量空间的单态正交完备基.

$$(2)\langle\boldsymbol{r}'|\hat{\rho}(t)|\boldsymbol{r}\rangle=\sum_{p',p}\langle\boldsymbol{r}'|\boldsymbol{p}'\rangle\langle\boldsymbol{p}'|\hat{\rho}(t)|\boldsymbol{p}\rangle\langle\boldsymbol{p}|\boldsymbol{r}\rangle=\sum_{\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}'}\frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{i\boldsymbol{r}'\cdot\boldsymbol{p}'}\phi(\boldsymbol{p}',\boldsymbol{p})\frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{-i\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}}$$

$$=\frac{1}{V}\sum_{\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}'}\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{p}}f(\boldsymbol{p})\delta^{p'p}\delta_{\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}'}=\frac{1}{V}\sum_{\boldsymbol{p}}f(\boldsymbol{p})\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{p}}$$

对角元$\langle\boldsymbol{r}|\hat{\rho}(t)|\boldsymbol{r}\rangle=\dfrac{1}{V}\sum\limits_{p}f(\boldsymbol{p})$，显然为常数.

10.11 (1) 利用量子统计力学确定 $\boldsymbol{r}$ 表象的单粒子密度矩阵，其中 $\boldsymbol{r}$ 为粒子的位置矢量；

(2) N 个全同的自由玻色子的系统，令 $\rho_1(\boldsymbol{r})=\dfrac{1}{V}\sum\limits_{k}\langle N_k\rangle\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$，其中，$\langle N_k\rangle$为动量态 $\boldsymbol{k}$ 的热平均粒子数. 当温度 T 由 $T>T_c$ 过渡到 $T<T_c$ 时，讨论 $r\to\infty$时 $\rho_1(\boldsymbol{r})$的渐近行为，T_c 为玻色—爱因斯坦凝聚温度. 在 $r\to\infty$时，$\lim\rho_1(\boldsymbol{r})$趋于 0 的情况下，你能描述它随 r 增大如何接近零的吗？

解 (1)单粒子哈密顿量 $H=p^2/2m$，它的能量本征态为$|E\rangle$. 在能量表象中的密度矩阵为 $\rho(E)=\mathrm{e}^{-E/kT}$. 换到坐标表象中.

$$\langle\boldsymbol{r}|\rho|\boldsymbol{r}'\rangle=\sum_{E\cdot E'}\langle\boldsymbol{r}|E\rangle\langle E|\mathrm{e}^{-H/k_BT}|E'\rangle\langle E'|\boldsymbol{r}'\rangle=\sum_{E\cdot E'}\varphi_E(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-E/k_BT}\delta_{EE'}\varphi^*_{E'}(\boldsymbol{r}')$$

$$=\sum_{E}\varphi_E(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-E/k_BT}\varphi^*_E(\boldsymbol{r}')$$

单粒子定态波函数 $\varphi_E(r)=\dfrac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$，$E=\hbar^2k^2/2m$，故

$$\langle\boldsymbol{r}|\rho|\boldsymbol{r}'\rangle=\frac{1}{V}\sum_{k}\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')-\hbar^2k^2/2mk_BT}=\frac{1}{(2\pi)^3}\int\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')-\hbar^2k^2/2mk_BT}=\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-2mk_BT(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')^2/\hbar^2}$$

式中，k_B 是玻尔兹曼常量.

(2) 对自由玻色子有$\langle N_k\rangle=[\mathrm{e}^{(\hbar^2k^2/2m-\mu)/k_BT}-1]^{-1}$，故

$$\rho_1(r)=\frac{1}{V}\sum_{k}\mathrm{e}^{ikr}[\mathrm{e}^{(\hbar^2k^2/2m-\mu)/k_BT}-1]^{-1}=\frac{1}{(2\pi)^3}\int\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}[\mathrm{e}^{(\hbar^2k^2/2m-\mu)/k_BT}-1]^{-1}$$

$$=\frac{2}{(2\pi)^2}\frac{1}{r}\int_0^\infty\mathrm{d}k\cdot k\sin kr[\mathrm{e}^{(\hbar^2k^2/2m-\mu)/k_BT}-1]^{-1}$$

在 T 由 $T>T_c$ 过渡到 $T<T_c$ 的过程中 $\mu\approx0$，故

$$\rho_1(r)=\frac{2}{(2\pi)^2}\frac{1}{r}\int_0^\infty\mathrm{d}kk\sin kr[\mathrm{e}^{\hbar^2k^2/2mk_BT}-1]^{-1}$$

虽然 $\sin kr$ 交替出现正负值，但被积函数的分母随 k 增大不断增大，使积分为有限正值. 因此 $r\to\infty$，$\rho_1(r)$ 趋于 0. 过渡阶段的 $\rho_1(r)$，当 $r\to\infty$ 时可作如下近似计算：

$$\rho_1(r)\approx\frac{2}{(2\pi)^2}\frac{1}{r^3}\int_0^\infty \mathrm{d}x x\sin x\left[\mathrm{e}^{\hbar^2x^2/2mk_BT_cr^2}-1\right]^{-1}\approx\frac{2}{(2\pi)^2}\cdot\frac{1}{r}\left(\int_0^\infty\mathrm{d}x\frac{\sin x}{x}\right)\frac{2mk_BT_c}{\hbar^2}$$

$$\approx\frac{4mk_BT_c}{(2\pi)^2\hbar^2r}\int_0^\infty\mathrm{d}x\cdot\frac{\sin x}{x}\approx\frac{mk_BT_c}{2\pi\hbar^2}\cdot\frac{1}{r}$$

二、黑体辐射——光子气体

10.12　按照斯特藩-玻尔兹曼定律，黑体辐射的能量 E 与 T^n 成正比，式中 $n=4$. 今用 r 维黑体代替普通的三维黑体，r 为正整数. 试导出其能量-温度关系中的幂指数 n.

解　光子的能量为 $\varepsilon=\hbar\omega$，ω 为角频率. 光子气体的化学势 $\mu=0$. 按玻色-爱因斯坦分布，在能量为 ε 的一个量子态上的光子数为

$$f=\frac{1}{\exp(\varepsilon/kT)-1}\tag{1}$$

假定光辐射由边长为 a 的 r 维立方体中的驻波构成，则场矢量具有如下空间变化：

$$\prod_{i=1}^r\sin(k_ix_i)=\prod_{i=1}^r\sin\left(\frac{n_ix_i\pi}{a}\right)\tag{2}$$

式中，

$$\sum_{i=1}^r k_i^2=\omega^2/c^2\tag{3}$$

$k_i=n_i\pi/a$ 为波矢量的分量，n_i 为 0 或正整数，c 为光速. 在 r 维参数空间中，坐标为 $n_1,n_2,\cdots,n_r$ 的一个点确定一个振动模. 考察一个以坐标原点为球心，半径在 R 与 $R+\mathrm{d}R$ 间的球壳. 由式(3)，球面半径为

$$R=\sqrt{\sum_{i=1}^r n_i^2}=\frac{a\omega}{c\pi}\tag{4}$$

球壳体积为

$$\mathrm{d}\Omega=AR^{r-1}\mathrm{d}R=A\left(\frac{a}{c\pi}\right)^r\omega^{r-1}\mathrm{d}\omega\tag{5}$$

式中，A 为一个比例常数. 当 $n_i\to -n_i$ 时，不产生新振动模；并且，每个振动模有两种偏振方式. 因此，角频率在 ω 与 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 间的光子的状态数是 $2^{1-r}\mathrm{d}\Omega$. r 维光子气体或黑体辐射的能量为

$$U=\int_0^\infty\frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/kT)-1}2^{1-r}\mathrm{d}\Omega=2A\left(\frac{a}{ch}\right)^r k^{r+1}T^{r+1}\int_0^\infty\frac{x^r\mathrm{d}x}{\exp(x)-1}\tag{6}$$

由式(6)，在 r 维黑体的能量-温度关系中，幂指数 $n=r+1$.

10.13　太阳表面温度 $T_s=5500\mathrm{K}$，太阳半径 $R_s=7\times10^5\mathrm{km}$，地球半径 $R_e=6.37\times10^3\mathrm{km}$，太阳和地球的平均距离 $L=1.5\times10^8\mathrm{km}$. 假定地球处在定态，其温度 T_e 不随时间变化. 试估计地球表面的温度.

解　黑体的总辐射强度 I 为

$$I(T)=\int_0^\infty I(\lambda,T)\mathrm{d}\lambda=\sigma T^4 \tag{1}$$

式中，$\sigma=\pi^2k^4/60\hbar^3c^2$ 是斯特藩常数. 假设地球能全部吸收从太阳射来的辐射能. 地球处在定态，因而从太阳到达地球的能量等于从地球向外辐射的能量：

$$\frac{4\pi R_s^2\cdot\sigma T_s^4}{4\pi L^2}\cdot\pi R_e^2=\sigma T_e^4\cdot 4\pi R_e^2 \tag{2}$$

由式(2)可得

$$T_e=\sqrt{\frac{R_s}{2L}}T_s=266\text{K}=-7℃ \tag{3}$$

式中，太阳半径 $R_s=7\times10^5$km，太阳和地球的平均距离 $L=1.5\times10^8$km，太阳表面温度为 $T_s=5500$K.

10.14 如果太阳像一个直径为 10^6km、温度为 6000K 的黑体，它在波长 3cm 处的每兆周带宽内发射的微波功率是多少？

解 光子的能量为 $\varepsilon=\hbar\omega$，ω 为角频率；动量 $p=\varepsilon/c$，c 为光速. 在 ω 与 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 间，光子的状态数为

$$D(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{8\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p=\frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2\mathrm{d}\omega \tag{1}$$

光子气体的化学势 $\mu=0$，并且遵守玻色-爱因斯坦分布. 因此，由式(1)，在 ω 与 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 间的辐射能量为

$$U(\omega,T)\mathrm{d}\omega=\frac{\hbar\omega D(\omega)\mathrm{d}\omega}{\exp(\hbar\omega/kT)-1} \tag{2}$$

式中，T 是光子气体的温度，k 是玻尔兹曼常量. 光子气体的谱辐射强度为

$$J(\omega,T)=\frac{c}{4}\cdot\frac{U(\omega,T)}{V} \tag{3}$$

光子频率 $\nu=\omega/2\pi$. 利用式(1)～(3)，由 $I(\nu,T)\mathrm{d}\nu=J(\omega,T)\mathrm{d}\omega$，我们可得

$$I(\nu,T)=\frac{2\pi h\nu^3}{c^2}\cdot\frac{1}{\exp(h\nu/kT)-1} \tag{4}$$

对太阳辐射，在波长 $\lambda=3$cm 的微波波段，$x=h\nu/kT\ll1$，$\exp(x)\approx1+x$；式(4)化为

$$I(\nu,T)=\frac{2\pi kT\nu^2}{c^2} \tag{5}$$

由式(5)，太阳在波长 $\lambda=3$cm 的微波波段，在每兆周带宽内发射的微波功率是

$$4\pi R_s^2\cdot I(\nu,T)\Delta\nu=4\pi R_s^2\cdot\frac{2\pi kT\nu^2}{c^2}\Delta\nu=4\pi R_s^2\cdot\frac{2\pi kT}{\lambda^2}\cdot\Delta\nu=1.82\times10^9\text{W} \tag{6}$$

10.15 黑体辐射.

(1) 导出谱辐射强度 $I(\lambda)$ 与波长 λ 的关系；

(2) 导出谱辐射强度的极大值的位置 $\lambda_{\max}$ 与温度 T 的关系；

(3) 导出总辐射强度 I 与温度 T 的关系.

解 光子的能量为 $\varepsilon=\hbar\omega$，ω 为角频率；动量 $p=\varepsilon/c$，c 为光速. 在 ω 与 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 间，光子的状态数为

$$D(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{8\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p=\frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2\mathrm{d}\omega \tag{1}$$

光子气体的化学势 $\mu=0$，并且遵守玻色-爱因斯坦分布. 因此，由式(1)，在 ω 与 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 间的辐射能量为

$$U(\omega,T)\mathrm{d}\omega=\frac{\hbar\omega D(\omega)\mathrm{d}\omega}{\exp(\hbar\omega/kT)-1} \tag{2}$$

式中，T 是光子气体的温度，k 是玻尔兹曼常量.

(1) 光子气体的谱辐射强度为

$$J(\omega,T)=\frac{c}{4}\cdot\frac{U(\omega,T)}{V} \tag{3}$$

令 λ 为光子波长，则 $\omega=2\pi\cdot c/\lambda$，$\mathrm{d}\omega=2\pi\cdot c\mathrm{d}\lambda/\lambda^2$. 利用式(1)～(3)，由 $I(\lambda,T)\mathrm{d}\lambda=J(\omega,T)\mathrm{d}\omega$，我们可得

$$I(\lambda,T)=2\pi\frac{c}{\lambda^2}J(\omega,T)=\frac{2\pi hc^2}{\lambda^5}\cdot\frac{1}{\exp(hc/kT\lambda)-1} \tag{4}$$

(2) 令 $x=\lambda T$. 谱辐射强度的极大值的位置 $\lambda_{\max}$ 与温度 T 的关系为

$$\lambda_{\max}T=x_{\max} \tag{5}$$

式中，$x_{\max}$ 是如下方程的解：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left\{x^5\left[\exp\left(\frac{hc}{kx}\right)-1\right]\right\}=0 \tag{6}$$

式(6)的解为

$$x_{\max}=\frac{hc}{4.9651k}=2.898\times10^{-3}\mathrm{m}\cdot\mathrm{K} \tag{7}$$

(3) 辐射体单位面积的总发射功率 P 或总辐射强度 I 为

$$I(T)=\int_0^\infty I(\lambda,T)\mathrm{d}\lambda=\sigma T^4 \tag{8}$$

式中，$\sigma=\pi^2k^4/60\hbar^3c^2$ 是斯特藩常数.

10.16 求黑体辐射的巨配分函数 $\Xi=\Xi(\alpha,\beta,V)$；求黑体辐射的压强、内能、定容比热容，定压比热容、焓、熵及自由能.

解 黑体辐射是光子气体. 光子气体遵守玻色统计，化学势 $\mu=0$. 光子的能量为 $\varepsilon=\hbar\omega$，ω 为角频率；动量 $p=\varepsilon/c$，c 为光速. 在 ω 与 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 间，光子的状态数为

$$D(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{8\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p=\frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2\mathrm{d}\omega \tag{1}$$

光子气体的巨配分函数的对数为

$$\begin{aligned}\ln\Xi&=-\sum_i\ln[1-\exp(-\beta\hbar\omega_i)]=-\int_0^\infty D(\omega)\ln[1-\exp(-\beta\hbar\omega)]\mathrm{d}\omega\\&=\frac{1}{\pi^2}\left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3V\int_0^\infty x^2\ln[1-\exp(-x)]\mathrm{d}x=\frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3V\int_0^\infty\frac{x^3}{\exp(x)-1}\mathrm{d}x=\frac{1}{3k}aT^3V\end{aligned} \tag{2}$$

式中，$a=\pi^2k^4/15\hbar^3c^3$. 关系式 $pV=kT\ln\Xi$ 是统计力学与热力学间的重要桥梁或纽带. 利用这个式子，由式(2)，光子气体的气体压强为 $p=aT^4/3$. 这样，光子气体的内能 $U=$

$3pV=aT^4V$. 光子气体的定容比热容 $c_v=(\partial U/\partial T)_V=4aT^3V$. 光子气体的等压过程也是等温过程，因此光子气体的等压比热容 $c_p=\infty$. 光子气体的焓 $H=U+pV=4pV=4aT^4V/3$. 由吉布斯函数 $G=N\mu=H-TS=0$，可得光子气体的熵 $S=4aT^3V/3$. 因而，光子气体的自由能 $F=U-TS=-pV=-aT^4V/3$.

10.17 考虑体积 V 内，温度为 T 的光子气. 光子静质量为零，即 $\varepsilon=pc$

(1) 光子气化学势是多少？为什么？

(2) 确定光子数对温度的依赖关系；

(3) 能量密度可以写成 $\dfrac{\overline{E}}{V}=\int_0^\infty \rho(\omega)\mathrm{d}\omega$，试确定能量谱密度 $\rho(\omega)$；

(4) $\overline{E}$ 对 T 的依赖关系如何？

解 (1) 光子气化学势为零. 因为给定温度和体积时，光子数不守恒，没有由光子数恒定而引入的待定参数 $\alpha=-\beta\mu$. 由 $\alpha=0$，得 $\mu=0$.

(2) 在动量 p 与 $p+\mathrm{d}p$ 间的状态数为 $\dfrac{8\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p$，即 $\dfrac{V}{\pi^2c^3}\omega^2\mathrm{d}\omega$，总光子数

$$\overline{N}=\int\frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2\frac{1}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1}\mathrm{d}\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3\int_0^\infty\frac{\xi^2\mathrm{d}\xi}{\mathrm{e}^\xi-1}\propto T^3$$

(3) 光子气体的能量密度 $\dfrac{\overline{E}}{V}=\displaystyle\int\frac{\omega^2}{\pi^2c^3}\frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1}\mathrm{d}\omega=\frac{(kT)^4}{\pi^2c^3\hbar^3}\int\frac{\xi^3\mathrm{d}\xi}{e^\xi-1}$

故

$$\rho(\omega)=\frac{\hbar}{\pi^2c^3}\frac{\omega^3}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1}$$

(4)

$$\overline{E}\propto T^4$$

10.18 (1) 证明光子气体的压强 $p=\dfrac{U}{3V}$，U 是光子气体的能量，V 是体积；

(2) 利用热力学基本定律和上述关系，推导光子气能量对温度的依赖关系.

解 (1) 因为 $\varepsilon=pc$，所以态密度

$$D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=\alpha V\varepsilon^2\mathrm{d}\varepsilon$$

其中，α 为常数. 又

$$\ln\Xi=-\int D(\varepsilon)\ln(1-\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon})\mathrm{d}\varepsilon$$

$$p=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln\Xi=-\frac{\alpha}{\beta}\int\varepsilon^2\ln(1-\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon})\mathrm{d}\varepsilon$$

分部积分得

$$p=\frac{1}{3V}\int_0^\infty\alpha V\varepsilon^2\frac{\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon}-1}\mathrm{d}\varepsilon=\frac{U}{3V}$$

(2) 对于热辐射，有

$$U(T,V)=u(T)V$$

利用热力学公式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$$

得

$$u = \frac{T}{3}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T} - \frac{u}{3}$$

因而

$$u = \gamma T^4$$

其中 γ 为常数.

10.19　边长 L 的方匣内部是空的,其壁保持在绝对温度 T 并与内部的电磁场辐射处于热平衡.

(1) 试求 ω 与 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 频率间隔内的平均电磁能密度,它是频率 ω 和温度 T 的函数(若以已知的分布函数,如麦克斯韦-玻尔兹曼分布、普朗克分布等为起点,不必推导所用的函数);

(2) 求出总电磁能密度对温度的依赖关系(提示:回答本题可不作(1)中结果的积分).

解　(1) 在动量 p 与 $p+\mathrm{d}p$ 间隔内平均电磁能 $\mathrm{d}E_p$ 为

$$\mathrm{d}E_p = 2 \cdot \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{4\pi p^2 \mathrm{d}p \hbar\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

因子 2 对应着电磁波的两个偏振,$V = L^3$. 利用 $p = \hbar\omega/c$,可得 ω 与 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 频率间隔内的平均电磁能 $\mathrm{d}E_\omega$,

$$\mathrm{d}E_\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^3 \mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

相应的能密度为

$$\mathrm{d}u_\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^3 \mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

(2) 总电磁能密度

$$u = \int_0^\infty \mathrm{d}u_\omega = \frac{(kT)^4}{\pi^2(\hbar c)^3}\int_0^\infty \frac{x^3 \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1}$$

可知,$u \propto T^4$.

10.20　经典物理对黑体辐射的讨论是失败的,这在历史上曾经是一大难题. 现在考虑理想黑体的一个简单模型:一个边长为 L 的立方体空腔,在某一边上有一个小孔(图 10.1):

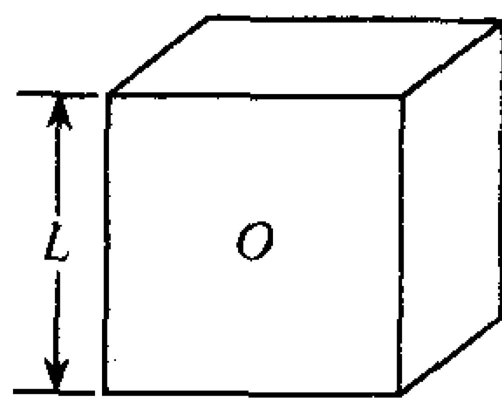


图 10.1

(1) 假设经典的能量均分定理成立,试导出单位体积、单位频率间隔内的平均能量(这就是 Rayleigh-Jeans 定律). 此结果对实测的偏离如何?

(2) 利用量子观念重新计算,从而得到与实验相符的结果(普朗克公式);

(3) 试求单位时间小孔射出的总能量对温度的依赖关系.

解　(1) 对任何三个正整数构成的数组 (n_1, n_2, n_3),空腔中的热平衡电磁场有两个振动模式,频率都是 $\nu(n_1, n_2, n_3) = \frac{c}{2L}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{1/2}$. 因此在频率间隔 $\Delta\nu$ 中共有 $\left(\frac{4\pi}{8}\nu^2\Delta\nu\right)\left(\frac{2L}{c}\right)^3 \cdot 2$ 个模式. 根据能量按自由度均分定理,所求的能量密度

$$u_\nu = \frac{1}{L^3}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\nu} = \frac{1}{L^3}\cdot\frac{kT\cdot\frac{4\pi}{8}\nu^2\Delta\nu\cdot\left(\frac{2L}{c}\right)^3\cdot 2}{\Delta\nu} = 8\pi\nu^2 kT/c^3$$

当 ν 很大时，偏离实验结果.

(2) 按量子理论，对于频率为 ν 的振动，平均能量为

$$\frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \mathrm{e}^{-nh\nu/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-nh\nu/kT}} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\ln\sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-\beta nh\nu}\right)_{\beta=\frac{1}{kT}} = h\nu\mathrm{e}^{-h\nu\beta}/(1-\mathrm{e}^{-h\nu\beta}) = \frac{h\nu}{\mathrm{e}^{h\nu\beta}-1}$$

这样

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\cdot\frac{h\nu}{\mathrm{e}^{h\nu\beta}-1}$$

(3) 单位时间内从小孔出射的能量

$$u \propto \int_0^\infty \mathrm{d}\nu u_\nu \propto T^4$$

10.21 体积为 V 的空腔内充满了电磁波，电磁波服从普朗克分布. $u(\omega)$ 为每单位角频率内光子的能量，ω_i 为使 $u_i(\omega)$ 取极大值的角频率. 如果绝热膨胀体积变为 $2V$，求膨胀后使 $u_f(\omega)$ 取极大值的 ω_f.

解 因为普朗克分布为 $\frac{1}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1}$，而光子的态密度为

$$D(\omega)\mathrm{d}\omega = a\omega^2\mathrm{d}\omega$$

故使 $u(\omega)$ 取极值的 ω 为 $\omega=\gamma T$，其中 γ 为常数. 另一方面，由 $\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V$ 及 $U=3pV$，得 $\mathrm{d}S=0$ 时，$V^4p^3=$ 常数. 因为压强 $p\propto T^4$，故

$$VT^3 = \text{常数}$$

$$T_f = T_i\left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{1/3} = T_i/\sqrt[3]{2}$$

$$\omega_f = \omega_i/\sqrt[3]{2}$$

10.22 氦氖激光器产生波长为 6328 Å 的准单色光，光束功率为 1mW，弥散角 10^{-4} 弧度，带宽 0.01 Å. 如果面积为 $1\mathrm{cm}^2$ 的黑体的热辐射，通过恰当的滤波要形成这样一束辐射，问黑体温度是多少？

解 用空窖辐射来计算黑体辐射. 在区间 $\mathrm{d}\varepsilon\mathrm{d}\Omega$ 内空窖里的光子数密度为

$$\frac{2}{h^3}\frac{1}{\mathrm{e}^{\varepsilon/kT}-1}\cdot\frac{\varepsilon^2}{c^3}\mathrm{d}\varepsilon\mathrm{d}\Omega$$

单位时间通过面积 A 射向前方的光子数为

$$cA\frac{2}{h^3c^3}\cdot\frac{\varepsilon^2}{\mathrm{e}^{\varepsilon/kT}-1}\mathrm{d}\varepsilon\mathrm{d}\Omega$$

输出的功率为

$$W = \frac{2A\varepsilon^2}{h^3c^2}\cdot\frac{\varepsilon}{\mathrm{e}^{\varepsilon/kT}-1}\Delta\varepsilon\Delta\Omega$$

以 $\varepsilon=\frac{hc}{\lambda}$ 和 $\Delta\Omega=\pi\cdot(\Delta\theta)^2$ 代入，得

$$W = W_0 \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$

其中

$$W_0 = \frac{2\pi A h c^2 \Delta\lambda (\Delta\theta)^2}{\lambda^5}$$

故

$$T = \frac{hc}{\lambda k} \cdot \frac{1}{\ln\left(\frac{W_0}{W} + 1\right)}$$

代入已知数据，得

$$W_0 = 3.6 \times 10^{-9}\mathrm{W}, \quad T = 6 \times 10^9\mathrm{K}$$

10.23 (1) 证明，体积为 V，温度为 T 的光子气，光子数为 $N \propto V(kT/\hbar c)^3$；

(2) 由此推导光子气定容比热容的定性结果.

证 (1) 光子气体的态密度为

$$\frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \varepsilon^2$$

所以，光子数为

$$N = \int \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \varepsilon^2 \frac{1}{e^{\varepsilon\beta} - 1} d\varepsilon = aV \cdot \left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3$$

其中，

$$a = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx$$

(2) 光子气体的能量

$$U = \int \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \varepsilon^2 \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon\beta} - 1} d\varepsilon = kTV \left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 \cdot \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

故比热容

$$c_V \propto T^3$$

10.24 众所周知，宇宙中弥漫着 3K 黑体辐射，一个简单的观点是：此辐射由大爆炸时期产生的一个较热的光子云的绝热膨胀而形成.

(1) 为什么膨胀是绝热的而不是等温的？

(2) 如果在以后的 10^{10} 年中，宇宙的体积以因子 2 增加，则此黑体辐射的温度将是多少？

(3) 以积分形式写出此辐射云的单位体积中所包含的能量. 以 $\mathrm{J/m^3}$ 为单位估计此结果的量级.

解 (1) 光子云是一个孤立系统，因而其膨胀是绝热的.

(2) 黑体辐射的能量密度为 $u = \alpha T^4$. 由此得能量 $E \propto VT^4$. 由热力学公式 $TdS = dE + pdV$，得

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \propto VT^3$$

由此得 $S = $ 常数 $\times VT^3$. 对可逆绝热膨胀过程，熵不变. 因此 V 加倍时 T 要减小. 再过 10^{10}

年，黑体辐射的温度为 $T=\left(\frac{3}{2}\right)^{1/3}$K.

(3) 黑体辐射满足玻色-爱因斯坦统计：辐射云的能量密度为

$$\frac{E}{V}=2\int\frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}}{h^3}pc\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta pc}-1}=\frac{8\pi c}{h^3}\frac{1}{(\beta c)^4}\int_0^\infty\frac{x^3\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}$$

上述积分号前的因子 2 是偏振态数目，因而

$$\frac{E}{V}\approx\frac{8\pi^5}{15}\frac{(kT)^4}{(hc)^3}\approx10^{-14}\mathrm{J/m^3}$$

10.25 宇宙中充满着 $T=3$K 的黑体辐射光子，这可以看作是大爆炸的痕迹.

(1) 求出光子数密度依赖于 T 的解析表达式；

(2) 近似计算 $T=3$K 时的光子数密度 n.

解 (1) 玻色分布为 $n(k)=1/(\mathrm{e}^{\beta\varepsilon(k)}-1)$

总光子数

$$N=2\cdot V\int\frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar kc}-1}$$

这里 $\varepsilon(k)=\hbar kc$，k 为波数，c 为光速，因子 2 出自有两个极化方向，$\beta=\frac{1}{k_\mathrm{B}T}$，故

$$\frac{N}{V}=n=\frac{1}{\pi^2}\left(\frac{k_\mathrm{B}T}{\hbar c}\right)^3\cdot I$$

其中

$$I=\int_0^\infty\mathrm{d}x\frac{x^2}{\mathrm{e}^x-1}=\sum_{n=1}^\infty\int_0^\infty\mathrm{d}x\cdot x^2\mathrm{e}^{-nx}=2\sum_{n=1}^\infty\frac{1}{n^3}\approx2.404$$

(2) $T=3$K 时，$n\approx1000/\mathrm{cm}^3$.

10.26 我们被 3K 黑体辐射包围着. 试考虑是否有可能也存在热中微子的背景.

(1) 在实验室里，哪类实验给中微子气体的温度确定了最好的上限？可信程度如何？

(2) 补充光子能密度的 10^{-6}才可使宇宙封闭. 若宇宙至多是恰好封闭，那么中微子温度上限的数量级是多少？

(3) 按标准大爆炸宇宙图像，中微子温度的预期值是多少(粗略估计)？

解 (1) 这类实验是中微子对电子弹性散射的中性弱流反应. 根据在 CERN 的下列实验：$\nu_\mu+\mathrm{e}^-\rightarrow\nu_\mu+\mathrm{e}^-$，确定出该反应截面 $\sigma\leqslant2.6\times10^{-42}E_\nu(\mathrm{cm}^2/$电子$)$，其中 E_ν为加速器产生的中微子的能量. 置信度为 90%. 因未观测到由背景中微子产生上述类似的反应，利用弱作用截面 $\sigma\approx g^2\hbar^{-4}c^{-4}(kT)^2$(其中弱作用耦合常数 $g=1.4\times10^{-49}\mathrm{erg\cdot cm^3}$)，应有 $g^2\hbar^{-4}c^{-4}(kT)^2<2.6\times10^{-42}E_\nu$，又 $E_\nu\approx kT$，因而 $T<10^3$K.

(2) 中微子能密度 $\rho_\nu\approx aT_\nu^4$，光子能密度 $\rho_\gamma=aT^4$，应有 $\rho_\nu\leqslant10^{-6}\rho_\gamma$，即 $T_\nu\leqslant10^{-1.5}T$. 又 $T\approx3$K. 故 $T_\nu\lesssim0.1$K.

(3) 在宇宙早期($kT\gtrsim m_\mu c^2$)中微子与光子等其他物质处于热平衡，有 $T_\nu=T_\gamma$，$\rho_\nu\approx\rho_\gamma$，它们都是黑体分布. 此后中微子随宇宙自由膨胀. 因中微子能密度形为 $\rho_\nu=\rho_\nu\left(\frac{\nu}{T}\right)$，又频率 $\nu\propto\frac{1}{R}$，$T\propto\frac{1}{R}$，其中 R 为宇宙“半径”，故中微子能量始终保持黑体谱(与光子类似).

正负电子对湮没产生光子使 ρ_γ 有所增加，因而 $\rho_\gamma > \rho_\nu$，光子温度比中微子的略高些. 因此，现在应有 $T_\nu < 3\text{K}$.

10.27 设想宇宙空间是一个球形腔，其半径为 10^{28}cm，腔壁是不可穿透的.

(1) 如果腔内的温度为 3K，试估计宇宙中的光子数以及这些光子的总能量；

(2) 如果温度为 0K，宇宙中有 10^{80} 个电子，求电子的费米动量.

解 (1) 频率在 ω 到 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 范围内的光子数为

$$\mathrm{d}N_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^2 \mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$N = \frac{V}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \frac{\omega^2 \mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1} = \frac{V}{\pi^2 c^3}\frac{1}{(\beta\hbar)^3}\int_0^\infty \frac{x^2 \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1} = \frac{V}{\pi^2}\left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 \cdot 2\sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^3} \approx \frac{2\times 1.2}{\pi^2}\cdot V\left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3$$

$$= \frac{2.4}{\pi^2}\cdot\frac{4}{3}\pi\cdot(10^{28})^3\cdot\left(\frac{1.38\times 10^{-16}\times 3}{1.05\times 10^{-27}\times 3\times 10^{10}}\right)^3 \approx 2.5\times 10^{87}$$

而

$$E = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \frac{\omega^3 \mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1} = \frac{\pi^2 k^4}{15(\hbar c)^3}VT^4 \approx 2.6\times 10^{72}\text{erg}$$

(2)

$$p_{\mathrm{F}} = \hbar\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{1/3} \approx 2.0\times 10^{-28}\text{g}\cdot\text{cm/s}$$

三、固体——声子气体

10.28 有 3 N 个谐振子，振动频谱为 $g'(\nu)=\gamma\nu^2$，式中 ν 为振动频率，$0\leqslant\nu\leqslant\nu_{\max}$.

(1) 试根据条件 $\int_0^{\nu_{\max}} g(\nu)\mathrm{d}\nu = 3N$，用 $\nu_{\max}$ 和 N 表示出 γ；

(2) 求出体系在低温下($kT \ll h\nu_{\max}$) 的比热容.

解 (1) 有 3 N 个谐振子，振动频谱为 $g(\nu)=\gamma\nu^2$，式中 ν 为振动频率，$0\leqslant\nu\leqslant\nu_{\max}$. 由所给条件

$$\int_0^{\nu_{\max}} g(\nu)\mathrm{d}\nu = 3N \tag{1}$$

我们可得

$$\gamma = \frac{9N}{\nu_{\max}^3} \tag{2}$$

令 $h\nu_{\max} = kT_{\mathrm{D}}$，$T_{\mathrm{D}}$ 为德拜温度，则

$$\gamma = 9N\left(\frac{h}{kT_{\mathrm{D}}}\right)^3 \tag{3}$$

(2) 声子的能量 $\varepsilon = h\nu$. 按玻色-爱因斯坦分布，在能量为 $\varepsilon = h\nu$ 的一个量子态上的占有数为

$$f(\nu) = \frac{1}{\exp(h\nu/kT)-1} \tag{4}$$

这样，体系的内能为

$$U = \int_0^{\nu_{\max}} h\nu g(\nu) f(\nu)\mathrm{d}\nu = \gamma\frac{(kT)^4}{h^3}\int_0^{x_{\max}} \frac{x^3}{\exp(x)-1}\mathrm{d}x \tag{5}$$

式中，$x=h\nu/kT$. 在低温极限下，$x_{\max}=h\nu_{\max}/kT\gg1$. 因而，式(5)可化为

$$U=\gamma\frac{(kT)^4}{h^3}\int_0^{\infty}\frac{x^3}{\exp(x)-1}\mathrm{d}x=\gamma\frac{(\pi kT)^4}{15h^3}\tag{6}$$

由式(6)，体系的比热容

$$c=\frac{4\pi k}{15}\gamma\left(\frac{\pi kT}{h}\right)^3=\frac{12\pi kN}{5}\left(\frac{\pi T}{T_{\mathrm{D}}}\right)^3\tag{7}$$

体系的摩尔比热容

$$c=\frac{12\pi R}{5}\left(\frac{\pi T}{T_{\mathrm{D}}}\right)^3\tag{8}$$

式中 $R=N_Ak$ 为摩尔气体常数.

10.29　一维分子晶体由 N 个双原子分子构成，每个分子可在它所在的格点上自由转动，试求晶体的比热容 c.

解　设 ω 为分子的振动角频率，则一维分子晶体的振动能量为

$$\varepsilon_{\mathrm{v}}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\tag{1}$$

式中，振动量子数 $n=0,1,2,\cdots$. 分子振动配分函数为

$$Z_{\mathrm{v}}=\sum_{n=0}^{\infty}\exp(-\beta\varepsilon_{\mathrm{v}})=\frac{\exp(\beta\hbar\omega/2)}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}\tag{2}$$

设 I 为分子的转动惯量，则分子的转动能量为

$$\varepsilon_{\mathrm{r}}=\frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)\tag{3}$$

式中，转动量子数 $l=0,1,2,\cdots$. 对于同核双原子分子，分子的转动状态与原子核的自旋有关. 例如，对于氢分子，当两个氢核的自旋平行时，$s=1$，这种氢分子称为正氢；当两个氢核的自旋反平行时，$s=0$，这种氢分子称为仲氢. 对正双原子分子气体，转动配分函数为

$$Z_{\mathrm{rO}}=\sum_{l=1,3,\cdots}(2l+1)\exp(-\beta\varepsilon_{\mathrm{r}})\tag{4}$$

对仲双原子分子气体，转动配分函数为

$$Z_{\mathrm{rP}}=\sum_{l=0,2,\cdots}(2l+1)\exp(-\beta\varepsilon_{\mathrm{r}})\tag{5}$$

在常温范围内，$kT\gg\hbar^2/2I$，$Z_{\mathrm{rO}}\approx Z_{\mathrm{rP}}$. 我们有

$$Z_{\mathrm{rO}}\approx Z_{\mathrm{rP}}\approx\frac{1}{2}\int_0^{\infty}(2l+1)\exp(-\beta\varepsilon_{\mathrm{r}})\mathrm{d}l=\frac{1}{2}\int_0^{\infty}\exp\left(-\frac{\beta\hbar^2}{2I}x\right)\mathrm{d}x=\frac{IkT}{\hbar^2}\tag{6}$$

式中，$x=l(l+1)$. 对于同核双原子分子，可以定义分子的转动配分函数为

$$Z_{\mathrm{r}}=Z_{\mathrm{rO}}^{N_{\mathrm{O}}/N}Z_{\mathrm{rP}}^{N_{\mathrm{P}}/N}\tag{7}$$

式中，N_{O} 和 N_{P} 分别为 N 个双原子分子中的正分子数与仲分子数. $N_{\mathrm{O}}+N_{\mathrm{P}}=N$. 这样，对于同核双原子分子，在常温范围内，$Z_{\mathrm{r}}\approx Z_{\mathrm{rO}}\approx Z_{\mathrm{rP}}$；单分子配分函数为

$$Z=Z_{\mathrm{v}}\cdot Z_{\mathrm{r}}\approx Z_{\mathrm{v}}\cdot Z_{\mathrm{rO}}\approx Z_{\mathrm{v}}\cdot Z_{\mathrm{rP}}\tag{8}$$

利用式(2)、(6)、(8)，我们可得分子晶体的内能为

$$U=-N\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}=2NkT\tag{9}$$

由式(9)，分子晶体的比热容为

$$c = 2Nk \tag{10}$$

分子晶体的摩尔比热容为

$$c = 2R \tag{11}$$

式中 $R=N_A k$ 为摩尔气体常数

10.30　在低温下，下列元激发气体的比热容与温度的关系是什么？

(1) 固体中的声子；

(2) “自由电子”金属固体中的电子；

(3) “弱耦合”超导体中的电子；

(4) 绝缘体中的电子.

在你的答案中，可以包含待定积分，但它们必须取无量纲形式. 例如

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \frac{x}{\mathrm{e}^x - 1}$$

解　(1) 声子是玻色子. 固体中的声子气体遵守玻色统计，内能为

$$U = U_0 + \int_0^{\omega_D} D(\omega) \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \mathrm{d}\omega = U_0 + 9N \frac{k}{x^3} T \int_0^x \frac{y^3}{\exp y - 1} \mathrm{d}y \tag{1}$$

式中，$D(\omega)=B\omega^2$，$x=\hbar\omega_D/kT$，$\omega_D=\sqrt{9N/B}$，B 是与角频率 ω 无关的因子，$y=\hbar\omega/kT$. 在高温下，$y \leqslant x=\hbar\omega_D/kT \ll 1$，$\exp y \approx 1+y$；由式(1)可得，$U=U_0+3NkT$. 这时，固体中声子气体的比热容 $c_V=3Nk$，与温度 T 无关. 在低温下，$x=\hbar\omega_D/kT \gg 1$，可取式(1)中的积分上限 $x=\infty$. 这时，固体中声子气体的比热容 $c_V \propto T^3$；遵守德拜三次方律.

(2) 金属固体中的电子气体是强简并费米气体. 这种电子气体的内能为

$$U = \int_0^{\infty} D(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{\exp[(\varepsilon - \mu)/kT] + 1} \mathrm{d}\varepsilon = \frac{3}{5} N\mu(0) \left[1 + \frac{5}{12}\left(\frac{\pi kT}{\mu(0)}\right)^2\right] \tag{2}$$

式中，$D(\varepsilon)=4\pi V(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}/h^3$ 为电子气体的能态密度. 这样，在金属固体中，电子气体的比热容 $c_V \propto T$.

(3) “弱耦合”超导体中的电子通过电子-声子-电子相互作用，使动量及自旋相反的两个电子形成束缚态，即形成 Cooper 电子对. Cooper 电子对的自旋为零，因而具有玻色子的许多特性. 当计入多体效应后，两个电子间不再能形成稳定的束缚态，但它们的运动仍然是相互关联着的. 这种相互关联着运动的电子对仍叫 Cooper 对. 在“弱耦合”超导体中，电子气体的比热容 $c_V \propto \exp(-A/T)$，A 是一个与温度 T 无关的常数.

(4) 绝缘体中的电子. 在绝缘体中，电子充满满带能级. 禁带宽度很大，热激发很难使电子越过禁带，跳入导带. 这样，热激发很难改变这种电子气体的能量. 因此，在绝缘体中，电子气体的比热容为零.

10.31　求固体的巨配分函数 $\Xi=\Xi(\alpha,\beta,V)$；求固体的内能与定容比热容；讨论高温与低温极限.

解　声子气体遵守玻色统计，化学势 $\mu=0$. 设纵向声速与横向声速分别为 c_l 和 c_t，固体体积为 V. 在角频率 ω 与 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 间，声子气体的状态数为

$$D(\omega)\mathrm{d}\omega = B\omega^2\mathrm{d}\omega \tag{1}$$

式中

$$B = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}\right) \tag{2}$$

利用式(1),由

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega)\mathrm{d}\omega = 3N \tag{3}$$

可得德拜频率为

$$\omega_D = (9N/B)^{1/3} \tag{4}$$

声子气体的巨配分函数的对数为

$$\begin{aligned}\ln \Xi &= -\sum_i \ln[1-\exp(-\beta\hbar\omega_i)] = -\int_0^{\omega_D} D(\omega)\ln[1-\exp(-\beta\hbar\omega)]\mathrm{d}\omega \\ &= -B\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3\int_0^{x_D} x^2\ln[1-\exp(-x)]\mathrm{d}x = \frac{3N}{x_D^3}\int_0^{x_D}\frac{x^3}{\exp(x)-1}\mathrm{d}x \\ &\quad - 3N\left\{\left(\frac{x}{x_D}\right)^3\ln[1-\exp(-x)]\right\}_0^{x_D}\end{aligned} \tag{5}$$

式中,$x_D=\beta\hbar\omega_D=\hbar\omega_D/kT$,$x=\beta\hbar\omega=\hbar\omega/kT$. 当 $x_D \ll 1$ 或 $x_D \gg 1$ 时,式(5)均可约化为

$$\ln \Xi = \frac{3N}{x_D^3}\int_0^{x_D}\frac{x^3}{\exp(x)-1}\mathrm{d}x \tag{6}$$

在高温下,若 $x_D \ll 1$,$\exp(x)\approx 1+x$,则由式(6)可得

$$\ln \Xi = N \tag{7}$$

关系式 $pV=kT\ln\Xi$ 是统计力学与热力学间的重要桥梁或纽带. 利用这个式子,声子气体的气体压强 $p=NkT/V$. 声子气体的内能 $U=3pV=3NkT$. 声子气体的定容比热容,$c_V=(\partial U/\partial T)_V=3Nk$. 声子气体的焓 $H=U+pV=4pV=4NkT$. 声子气体的定压比热容 $c_p=(\partial H/\partial T)_p=4Nk$. 声子气体的吉布斯函数 $G=N\mu=H-TS=0$. 因而熵 $S=H/T=4Nk$. 自由能 $F=U-TS=-NkT$.

在低温下,若 $x_D \gg 1$,则在式(6)中,可取积分上限为∞. 这时,我们可得

$$\ln \Xi = \frac{3N}{x_D^3}\int_0^{\infty}\frac{x^3}{\exp(x)-1}\mathrm{d}x = \frac{\pi^4}{5}N\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \tag{8}$$

式中,$\theta_D=\hbar\omega_D/k$ 是德拜温度. 利用关系式 $pV=kT\ln\Xi$ 可得压强 $p=\pi^4NkT^4/5\theta_D^3V$. 声子气体的内能 $U=3pV=3\pi^4NkT^4/5\theta_D^3$,定容比热容 $c_V=12\pi^4NkT^3/5\theta_D^3$. 声子气体的焓 $H=U+pV=4pV=4\pi^4NkT^4/5\theta_D^3$,定压比热容 $c_p=(\partial H/\partial T)_p=16\pi^4NkT^3/5\theta_D^3$. 声子气体的吉布斯函数 $G=N\mu=H-TS=0$. 因而熵 $S=H/T=4\pi^4NkT^3/5\theta_D^3$. 自由能 $F=U-TS=-\pi^4NkT^4/5\theta_D^3$.

10.32 (1) 假设对某固体进行了定容比热容 c_V 的测量,作为 T 的函数得到结果如下:

T	c_V(任意单位)
1000K	20
500K	20
40K	8
20K	1

问此固体是导体还是绝缘体？解释之；

（2）如果在某固体的平衡位置附近振动的原子的位移为 x，则位移平方的平均值

$$\overline{x^2} = \frac{\hbar^2}{2M}\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\varepsilon} g(\varepsilon)[1 + 2n(\varepsilon)]$$

其中，M 为原子质量，$g(\varepsilon)$为归一化态密度，而 $n(\varepsilon)$是能量为 ε 的声子的玻色-爱因斯坦占有因子. 假定态密度的德拜模型为

$$g(\varepsilon) = \frac{9\varepsilon^2}{(\hbar\omega_\mathrm{D})^3}, 当\ \varepsilon < \hbar\omega_\mathrm{D}$$

$$g(\varepsilon) = 0, 当\ \varepsilon > \hbar\omega_\mathrm{D}$$

其中 ω_D 为德拜频率. 试对极高温与极低温决定$\overline{x^2}$的温度关系. 你的结果有意义吗？

解　(1) 此固体为绝缘体. 由实验结果可以看出，低温时 $c_\mathrm{v} \propto T^3$；高温时 c_v = 常数. 这正好是绝缘体的比热容的性质.

(2) 声子为玻色子，能量为 ε 的占有因子为

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{\mathrm{e}^{\varepsilon/kT} - 1}$$

因此，

$$\overline{x^2} = \frac{\hbar^2}{2M}\int_0^{\hbar\omega_\mathrm{D}} \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\varepsilon} \frac{9\varepsilon^2}{(\hbar\omega_\mathrm{D})^3}\left[1 + \frac{2}{\mathrm{e}^{\varepsilon/kT} - 1}\right] = \frac{9\hbar^2}{4M} \cdot \frac{1}{\hbar\omega_\mathrm{D}} + \frac{9\hbar^2}{M} \cdot \frac{1}{(\hbar\omega_\mathrm{D})^3}\int_0^{\hbar\omega_\mathrm{D}} \frac{\varepsilon}{\mathrm{e}^{\varepsilon/kT} - 1}\mathrm{d}\varepsilon$$

极高温时，$kT \gg \varepsilon$，所以，

$$\overline{x^2} \approx \frac{9\hbar^2}{4M} \cdot \frac{1}{\hbar\omega_\mathrm{D}} + \frac{9\hbar^2}{M} \cdot \frac{1}{(\hbar\omega_\mathrm{D})^3}\int_0^{\hbar\omega_\mathrm{D}} \varepsilon \cdot \frac{kT}{\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon \approx \frac{9\hbar^2}{M} \cdot \frac{kT}{(\hbar\omega_\mathrm{D})^2} \propto T$$

极低温时，$kT \ll \varepsilon$，所以，

$$\overline{x^2} \approx \frac{9\hbar^2}{4M} \cdot \frac{1}{\hbar\omega_\mathrm{D}}$$

这说明，$\overline{x^2}$随温度的升高而增加，即当温度升高时，原子的运动越来越活跃. 但是当 $T=$ 0K 时，$\overline{x^2}$并不等于零，即在绝对零度下，原子并不都处于平衡位置.

10.33　石墨具有层状晶体结构，其层间碳原子耦合远小于层内碳原子间的耦合. 实验发现低温下石墨的比热容与温度 T^2 成比例. 如何用德拜理论解释之？

解　石墨为绝缘体，比热容是晶格离子的比热容. 由于层间耦合很弱，当温度 T 从 0K 上升时，最先激发的是与层内运动相应的振动模. 可以把每层碳原子都看成做二维运动. 一支纵波，一支横波，角频率 $\omega = ck$，c 为声速. 在波数 k 与 $k+\mathrm{d}k$ 间纵波的数目为 $\left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 2\pi k\mathrm{d}k$，其中，$L$ 为石墨晶体边长. 由此得 ω 与 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 间纵波的数目为$\frac{L^2\omega\mathrm{d}\omega}{2\pi c_{/\!/}^2}$：其中，$c_{/\!/}$为纵波速度. 同样可得角频率 ω 与 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 间横波的数目为$\frac{L^2\omega\mathrm{d}\omega}{2\pi c_\perp^2}$，$c_\perp$为横波速度. 因而德拜频谱

$$g(\omega)\mathrm{d}\omega = \frac{L^2}{2\pi}\left(\frac{1}{c_{/\!/}^2} + \frac{1}{c_\perp^2}\right)\omega\mathrm{d}\omega$$

$$\omega < \omega_\mathrm{D}(德拜频率)$$

所以

$$c_v = \frac{k_B^3 L^2 (c_{/\!/}^{-2} + c_{\perp}^{-2})}{2\pi\hbar^2} T^2 \int_0^{x_D} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

其中 $x=\frac{\hbar\omega}{k_B T}$，$x_D=\frac{\hbar\omega_D}{k_B T}$，$k_B$ 是玻尔兹曼常量．当温度很低时，$\hbar\omega_D \gg k_B T$，即 $x_D \gg 1$．

$$\int_0^{x_D} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \approx \int_0^{\infty} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = 3\int_0^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx = 6\zeta(3)$$

其中，$\zeta(3)=\sum_{n=1}^{\infty} n^{-3} \approx 1.2$．故低温比热与 T^2 成正比

$$c_v = \frac{3k_B^3 L^2 (c_{/\!/}^{-2} + c_{\perp}^{-2})}{\pi\hbar^2} \zeta(3) T^2$$

10.34 一维点阵由 N 个粒子组成（$N \gg 1$），相邻粒子之间有弹性相互作用，简振频率由下式给出：

$$\omega_n = \omega \sqrt{2\left(1 - \cos\frac{2\pi n}{N}\right)}$$

其中，ω 为常数，n 为 $-N/2$ 到 $N/2$ 之间的整数．系统处于温度为 T 的热平衡态，c_v 为定"容（长）"比热容．

（1）求 c_v 在 $T \to \infty$ 时的渐近表达式；

（2）对于 $T \to 0\mathrm{K}$，$c_v \to A\omega^{-\alpha} T^{\gamma}$，其中 A、α、γ 为常数，计算 α 和 γ．此题应用量子统计来做．

解 （1）点阵能量为

$$U = \sum_{n=-N/2}^{N/2} \hbar\omega_n \frac{1}{e^{\hbar\omega_n/kT} - 1}$$

当 $kT \gg \hbar\omega_n$ 时，

$$U = \sum \hbar\omega_n \cdot \frac{kT}{\hbar\omega_n} = NkT$$

故比热容为

$$c_v = Nk$$

（2）$kT \ll \hbar\omega$ 时，

$$U = \sum_{n=-N/2}^{N/2} \hbar\omega_n \frac{1}{e^{\hbar\omega_n/kT} - 1} = 2\sum_{n=0}^{N/2} \hbar\omega_n e^{-\hbar\omega_n/kT}$$

因而

$$c_v = \frac{dU}{dT} = 2\sum_{n=0}^{N/2} \frac{(\hbar\omega_n)^2}{kT^2} e^{-\hbar\omega_n/kT}$$

$N \gg 1$ 时，上式可化为

$$c_v = 2\frac{\hbar^2\omega^2}{kT^2} \int_0^{N/2} 2\left(1 - \cos\frac{2\pi x}{N}\right) e^{-(2\hbar\omega/kT)\sin(\pi x/N)} dx$$

$$= 8\frac{\hbar^2\omega^2}{kT^2} \int_0^{N/2} \frac{\sin^2\frac{\pi x}{N} e^{-(2\hbar\omega/kT)\sin(\pi x/N)}}{\cos\frac{\pi x}{N}} \cdot \frac{N}{\pi} d\left(\sin\frac{\pi x}{N}\right)$$

$$=\frac{8\hbar^2\omega^2}{kT^2}\frac{N}{\pi}\int_0^1\frac{t^2\mathrm{e}^{-2\hbar\omega t/kT}}{\sqrt{1-t^2}}\mathrm{d}t$$

由于，当 $t\to1$ 时，$\mathrm{e}^{-2\hbar\omega t/kT}$迅速减少，故有

$$c_V\approx\frac{8\hbar^2\omega^2}{kT^2}\cdot\frac{N}{\pi}\int_0^1 t^2\mathrm{e}^{-2\hbar\omega t/kT}\mathrm{d}t=\frac{\hbar^2\omega^2}{kT^2}\cdot\frac{N}{\pi}\cdot\left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)^3\cdot\int_0^\infty\xi^2\mathrm{e}^{-\xi}\mathrm{d}\xi=A\omega^{-1}T$$

故 $\alpha=\gamma=1$.

四、理想玻色气体的凝聚

10.35　设理想玻色气体的粒子数、温度及体积分别为 N、T 与 V．试根据玻色-爱因斯坦分布，证明理想玻色气体的化学势 μ 具有如下性质：

(1) $(\partial\mu/\partial T)_{N,V}<(\mu-\varepsilon_0)/T<0$，式中 ε_0 为单粒子基态能级的能量；

(2) $(\partial\mu/\partial N)_{T,V}>0$.

解　设 ε_i、g_i 分别为单粒子能级 i 的能量及简并度．按玻色-爱因斯坦分布，能级 i 上的最概然占有数为

$$N_i=\frac{g_i}{\exp[(\varepsilon_i-\mu)/kT]-1}=\frac{g_i}{y_i-1}\tag{1}$$

式中 $y_i=\exp[(\varepsilon_i-\mu)/kT]$．因为 $N_i>0$，由式(1)可得 $\mu<\varepsilon_i$；特别是 $\mu<\varepsilon_0$，ε_0 为单粒子基态能级的能量.

(1) 气体的粒子数 $N=\sum_i N_i$．利用式(1)，我们可得

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{N,V}&=-\frac{(\partial N/\partial T)_{\mu,V}}{(\partial N/\partial\mu)_{T,V}}=-\frac{1}{T}\cdot\frac{\sum_i g_i(\varepsilon_i-\mu)y_i/(y_i-1)^2}{\sum_i g_iy_i/(y_i-1)^2}\\&=-\frac{1}{T}\cdot\frac{\sum_i g_i(\varepsilon_i-\varepsilon_0)y_i/(y_i-1)^2}{\sum_i g_iy_i/(y_i-1)^2}+\frac{\mu-\varepsilon_0}{T}\end{aligned}\tag{2}$$

由式(2)可得

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{N,V}<\frac{\mu-\varepsilon_0}{T}<0\tag{3}$$

当能量零点改变时，ε_0 和 μ 的数值都随之改变，但 $\mu-\varepsilon_0$ 的数值不变．这样，由式(3)，$\partial\mu/\partial T$ 的数值与能量零点的选取无关．事情当然应当如此.

(2) 利用 $\mu<\varepsilon_i$，由式(1)，我们有

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V}=\frac{1}{kT^2}\sum_i\frac{g_i(\varepsilon_i-\mu)y_i}{(y_i-1)^2}>0\tag{4}$$

利用式(3)和(4)，我们可得

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V}=-\frac{(\partial\mu/\partial T)_{N,V}}{(\partial N/\partial T)_{\mu,V}}>0\tag{5}$$

式(1)、(3)、(5)表明，理想玻色气体的化学势及其各阶导数均是连续函数；这意味着，按照玻色-爱因斯坦分布，理想玻色气体不可能发生相变.

10.36　设理想玻色气体的粒子数，温度及体积分别为 N、T 与 V．试根据玻色-爱因

斯坦分布，证明理想玻色气体具有如下性质：

(1) $(\partial N_0/\partial T)_{N,V}<0$，式中 N_0 为单粒子基态能级的占有数；

(2) $(\partial N_e/\partial T)_{N,V}>0$，式中 $N_e=N-N_0$ 为激发态能级上的占有数.

解 (1) 已知，理想玻色气体的化学势 μ 具有性质

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{N,V}<\frac{\mu-\varepsilon_0}{T}<0 \tag{1}$$

又，按玻色-爱因斯坦分布，单粒子基态能级上的最概然占有数为

$$N_0=\frac{g_0}{\exp[(\varepsilon_0-\mu)/kT]-1}=\frac{g_0}{y_0-1} \tag{2}$$

式中 $y_0=\exp[(\varepsilon_0-\mu)/kT]$. 由式(1)与(2)可得

$$\left(\frac{\partial N_0}{\partial T}\right)_{N,V}=\frac{1}{kT}\cdot\frac{g_0y_0}{(y_0-1)^2}\left[\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{N,V}-\frac{\mu-\varepsilon_0}{T}\right]<0 \tag{3}$$

即，基态能级上的占有数 N_0 随温度 T 下降而增加.

(2) 因为 $N_e=N-N_0$，利用式(3)可得

$$\left(\frac{\partial N_e}{\partial T}\right)_{N,V}=-\left(\frac{\partial N_0}{\partial T}\right)_{N,V}>0 \tag{4}$$

即，激发态能级上的占有数 N_e 随温度 T 下降而减少.

10.37 理想玻色气体的粒子数、温度及化学势分别为 N、T 与 μ；单粒子基态能级的能量与占有数分别 ε_0、N_0. 试根据玻色-爱因斯坦分布，证明理想玻色气体具有如下性质：

(1) $\lim\limits_{T\to 0\text{K}}N_0=N$；

(2) $\lim\limits_{T\to 0\text{K}}\mu=\varepsilon_0$.

解 设 ε_i、g_i 分别为单粒子能级 i 的能量及简并度. 按玻色-爱因斯坦分布，能级 i 上的最概然占有数为

$$N_i=\frac{g_i}{\exp[(\varepsilon_i-\mu)/kT]-1} \tag{1}$$

因为 $N_i>0$，由式(1)可得 $\mu<\varepsilon_i$；特别是 $\mu<\varepsilon_0$，ε_0 为单粒子基态能级的能量.

(1) 利用式(1)，我们可得

$$\lim_{T\to 0\text{K}}N_{i>0}=0 \tag{2}$$

利用式(2)，我们可得

$$\lim_{T\to 0\text{K}}N_0=\lim_{T\to 0\text{K}}\left(N-\sum_{i>0}N_i\right)=N \tag{3}$$

(2) 由式(1)与(3)可得

$$\lim_{T\to 0\text{K}}(\varepsilon_0-\mu)=0 \tag{4}$$

由式(4)，有

$$\lim_{T\to 0\text{K}}\mu=\varepsilon_0 \tag{5}$$

由式(5)，如果 $\varepsilon_0=0$，则

$$\lim_{T\to 0\text{K}}\mu=0 \tag{6}$$

10.38 设三维立方体容器的边长为 L，气体粒子数为 N，单粒子基态能级的能量 ε_0

$=0$. 试根据玻色-爱因斯坦分布,证明存在一个温度 T_{3N},当 $T=T_{3N}$时,三维玻色气体单粒子基态能级上的占有数 N_0 大于 $N/2$. 给出 T_{3N}的表达式.

解　气体粒子数为 N,$N=N_0+N_e$,式中 N_0 和 N_e 分别为单粒子基态能级与激发态上的占有数. 已知单粒子基态能级的能量 $\varepsilon_0=0$. 按照玻色-爱因斯坦分布,单粒子基态能级上的占有数为

$$N_0=\frac{g_0}{\exp(-\mu/kT)-1}=\frac{g_0\lambda}{1-\lambda} \tag{1}$$

式中,气体逸度 $\lambda=\exp(\mu/kT)<1$. 这样,$x=\exp[(\mu-\varepsilon_i)/kT]<1$,$1/(1-x)=\sum_{l=0}^{\infty}x^l$. 因而,单粒子激发能级上的占有数为

$$N_e=\sum_{i>0}\frac{g_i}{\exp[(\varepsilon_i-\mu)/kT]-1}=\sum_{l=1}^{\infty}\lambda^l\sum_{i>0}g_i\exp\left(-\frac{l\varepsilon_i}{kT}\right) \tag{2}$$

取粒子能量 $\varepsilon=mv^2/2$,式中,v 是粒子速度. 对三维玻色气体

$$\sum_{i>0}g_i\exp\left(-\frac{l\varepsilon_i}{kT}\right)=\frac{m^3V}{h^3}\int_0^{\infty}4\pi v^2\exp\left(-\frac{lmv^2}{2kT}\right)\mathrm{d}v=\frac{V}{V_q}l^{-3/2} \tag{3}$$

式中,$V=L^3$ 是三维体系的体积,"量子体积"V_q 为

$$V_q=\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \tag{4}$$

由式(1)～(4),我们可得

$$\begin{aligned}\frac{N_e}{N_0}&=\frac{V}{g_0V_q}\left[\sum_{l=1}^{\infty}\lambda^{l-1}l^{-3/2}-\sum_{l=1}^{\infty}\lambda^l l^{-3/2}\right]\\&=\frac{V}{g_0V_q}\left[1-\sum_{l=1}^{\infty}\frac{[(l+1)^{3/2}-l^{3/2}]\lambda^l}{[l(l+1)]^{3/2}}\right]\end{aligned} \tag{5}$$

因为 $N_e=N-N_0$,由式(5)可得

$$N_0=g_0nV_q\cdot\frac{1}{1+g_0V_q/V-\sum_{l=1}^{\infty}[(l+1)^{3/2}-l^{3/2}]\lambda^l/[l(l+1)]^{3/2}} \tag{6}$$

式中,$n=N/V$ 为粒子数体密度. 当 $g_0nV_q=N$ 时,由式(4)得

$$T=T_{3N}=\left(\frac{g_0}{V}\right)^{2/3}\cdot\frac{h^2}{2\pi km} \tag{7}$$

T_{3N}与粒子数 N 无关. 当 $g_0nV_q=N$ 时,由式(6)得

$$N_0=\frac{N}{2}\cdot\frac{1}{1-2^{-1}\sum_{l=1}^{\infty}[(l+1)^{3/2}-l^{3/2}]\lambda^l/[l(l+1)]^{3/2}}>\frac{N}{2} \tag{8}$$

这样,当 $T=T_{3N}$时,$N_0>N/2$. 又,当 $g_0nV_q=1$ 时,由式(4)得

$$T=T_{31}=(g_0n)^{2/3}\cdot\frac{h^2}{2\pi km}=N^{2/3}T_{3N} \tag{9}$$

当 $g_0nV_q=1$ 时,由式(6)得

$$N_0=\frac{N}{N+1}\cdot\frac{1}{1-N(N+1)^{-1}\sum_{l=1}^{\infty}[(l+1)^{3/2}-l^{3/2}]\lambda^l/[l(l+1)]^{3/2}}>\frac{N}{N+1} \tag{10}$$

这样，当 $T=T_{31}$时，$N_0>N/(N+1)\approx 1$. 按照玻色-爱因斯坦分布，三维玻色气体能实现"玻色凝聚"；$T_{31}=(2.612g_0)^{2/3}T_c=1.90g_0^{2/3}T_c$，$T_c=(n/2.612)^{2/3}h^2/2\pi mk$ 是我们常见的"凝聚温度". 我们在这里导出 T_{31}时，没有同时要求 $\mu\approx 0$ 和 $N_0\approx 0$. 这种要求与式(1)难以相容. 我们在下面两题中可以看到，放弃这种要求后，结论是二维及一维玻色气体也能实现"玻色凝聚". 同时要求 $\mu\approx 0$ 和 $N_0\approx 0$，导致的结果是二维及一维玻色气体都不能实现"玻色凝聚".

10.39　设二维正方形容器的边长为 L，气体粒子数为 N，单粒子基态能级的能量 $\varepsilon_0=0$. 试根据玻色-爱因斯坦分布，证明存在一个温度 T_{2N}，当 $T=T_{2N}$时，二维玻色气体单粒子基态能级上的占有数 N_0 大于 $N/2$. 给出 T_{2N}的表达式.

解　气体粒子数为 N，$N=N_0+N_e$，式中 N_0 和 N_e 分别为单粒子基态能级与激发态上的占有数. 已知单粒子基态能级的能量 $\varepsilon_0=0$. 按照玻色-爱因斯坦分布，单粒子基态能级上的占有数为

$$N_0=\frac{g_0}{\exp(-\mu/kT)-1}=\frac{g_0\lambda}{1-\lambda} \tag{1}$$

式中，气体逸度 $\lambda=\exp(\mu/kT)<1$. 这样，$x=\exp[(\mu-\varepsilon_i)/kT]<1$，$1/(1-x)=\sum_{l=0}^{\infty}x^l$. 因而，单粒子激发态上的占有数为

$$N_e=\sum_{i>0}\frac{g_i}{\exp[(\varepsilon_i-\mu)/kT]-1}=\sum_{l=1}^{\infty}\lambda^l\sum_{i>0}g_i\exp(-l\varepsilon_i/kT) \tag{2}$$

取粒子能量 $\varepsilon=mv^2/2$，式中，v 是粒子速度. 对二维玻色气体

$$\sum_{i>0}g_i\exp\left(-\frac{l\varepsilon_i}{kT}\right)=\frac{m^2A}{h^2}\int_0^{\infty}2\pi v\exp\left(-\frac{mv^2l}{2kT}\right)\mathrm{d}v=\frac{A}{A_q}l^{-1} \tag{3}$$

式中，$A=L^2$ 是二维体系的面积，A_q 为"量子面积"：

$$A_q=\frac{h^2}{2\pi mkT} \tag{4}$$

由式(1)～(4)，我们可得

$$\frac{N_e}{N_0}=\frac{A}{g_0A_q}\left[\sum_{l=1}^{\infty}\lambda^{l-1}l^{-1}-\sum_{l=1}^{\infty}\lambda^l l^{-1}\right]=\frac{A}{g_0A_q}\left[1-\sum_{l=1}^{\infty}\frac{\lambda^l}{l(l+1)}\right] \tag{5}$$

因为 $N_e=N-N_0$，由式(5)可得

$$N_0=g_0nA_q\cdot\frac{1}{1+g_0A_q/A-\sum_{l=1}^{\infty}\lambda^l/l(l+1)} \tag{6}$$

式中，$n=N/A$ 为粒子数面密度. 当 $g_0nA_q=N$ 时，由式(4)得

$$T=T_{2N}=\frac{g_0}{A}\cdot\frac{h^2}{2\pi km} \tag{7}$$

T_{2N}与粒子数 N 无关. 当 $g_0nA_q=N$ 时，由式(6)得

$$N_0=\frac{N}{2}\cdot\frac{1}{1-2^{-1}\sum_{l=1}^{\infty}\lambda^l/l(l+1)}>\frac{N}{2} \tag{8}$$

又，当 $g_0nA_q=1$ 时，由式(4)得

$$T = T_{21} = g_0 n \cdot \frac{h^2}{2\pi k m} = NT_{2N} \tag{9}$$

当 $g_0 n A_q = 1$ 时，由式(6)得

$$N_0 = \frac{N}{N+1} \cdot \frac{1}{1 - N(N+1)^{-1} \sum_{l=1}^{\infty} \lambda^l / l(l+1)} > \frac{N}{N+1} \tag{10}$$

由式(7)～(10)，当 $T=T_{2N}$时，$N_0>N/2$；当 $T=T_{21}$时，$N_0>N/(N+1)\approx 1$. 这样，按照玻色-爱因斯坦分布，我们不能认为"二维玻色气体不能凝聚".

10.40　设一维直线段容器的长度为 L，气体粒子数为 N，单粒子基态能级的能量 $\varepsilon_0=0$. 试根据玻色-爱因斯坦分布，证明存在一个温度 T_{1N}，当 $T=T_{1N}$时，一维玻色气体单粒子基态能级上的占有数 N_0 大于 $N/2$. 给出 T_{1N}的表达式.

解　气体粒子数为 N，$N=N_0+N_e$，式中 N_0 和 N_e 分别为单粒子基态能级与激发态上的占有数. 已知单粒子基态能级的能量 $\varepsilon_0=0$. 按照玻色-爱因斯坦分布，单粒子基态能级上的占有数为

$$N_0 = \frac{g_0}{\exp(-\mu/kT) - 1} = \frac{g_0 \lambda}{1-\lambda} \tag{1}$$

式中，气体逸度 $\lambda = \exp(\mu/kT) < 1$. 这样，$x = \exp[(\mu - \varepsilon_i)/kT] < 1$，$1/(1-x) = \sum_{l=0}^{\infty} x^l$. 因而，单粒子激发态上的占有数为

$$N_e = \sum_{i>0} \frac{g_i}{\exp[(\varepsilon_i - \mu)/kT] - 1} = \sum_{l=1}^{\infty} \lambda^l \sum_{i>0} g_i \exp(-l\varepsilon_i/kT) \tag{2}$$

取粒子能量 $\varepsilon=mv^2/2$，式中，v 是粒子速度. 对一维玻色气体，

$$\sum_{i>0} g_i \exp(-l\varepsilon_i/kT) = \frac{2mL}{h}\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{lmv^2}{kT}\right) dv = \frac{L}{L_q} l^{-1/2} \tag{3}$$

式中，L 是一维体系的长度，L_q 为"量子长度"：

$$L_q = \left[\frac{h^2}{2\pi m k T}\right]^{1/2} \tag{4}$$

由式(1)～(4)，有

$$\begin{aligned} \frac{N_e}{N_0} &= \frac{L}{g_0 L_q}\left[\sum_{l=1}^{\infty} \lambda^{l-1} l^{-1/2} - \sum_{l=1}^{\infty} \lambda^l l^{-1/2}\right] \\ &= \frac{L}{g_0 L_q}\left[1 - \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(\sqrt{l+1} - \sqrt{l})\lambda^l}{\sqrt{l(l+1)}}\right] \end{aligned} \tag{5}$$

因为 $N_e = N - N_0$，由式(5)可得

$$N_0 = g_0 n L_q \frac{1}{1 + g_0 L_q / L - \sum_{l=1}^{\infty} (\sqrt{l+1} - \sqrt{l})\lambda^l / \sqrt{l(l+1)}} \tag{6}$$

式中，$n=N/L$ 为粒子数线密度. 当 $g_0 n L_q = N$ 时，由式(4)得

$$T = T_{1N} = \left(\frac{g_0}{L}\right)^2 \cdot \frac{h^2}{2\pi k m} \tag{7}$$

T_{1N}与粒子数 N 无关. 当 $g_0 n L_q = N$ 时，由式(6)得

$$N_0 = \frac{N}{2} \cdot \frac{1}{1 - 2^{-1}\sum_{l=1}^{\infty}(\sqrt{l+1} - \sqrt{l})\lambda^l / \sqrt{l(l+1)}} > \frac{N}{2} \tag{8}$$

又，当 $g_0 n L_q = 1$ 时，由式(4)得

$$T = T_{11} = (g_0 n)^2 \cdot \frac{h^2}{2\pi mk} = N^2 T_{1N} \tag{9}$$

当 $g_0 n L_q = 1$ 时，由式(6)得

$$N_0 = \frac{N}{N+1} \cdot \frac{1}{1 - N(N+1)^{-1}\sum_{l=1}^{\infty}(\sqrt{l+1} - \sqrt{l})\lambda^l / \sqrt{l(l+1)}} > \frac{N}{N+1} \tag{10}$$

由式(7)～(10)，当 $T = T_{1N}$时，$N_0 > N/2$；当 $T = T_{11}$时，$N_0 > N/(N+1) \approx 1$. 这样，按照玻色-爱因斯坦分布，一维玻色气体也能实现玻色凝聚. 我们看到，按玻色-爱因斯坦分布，三维、二维及一维玻色气体的单粒子基态能级上的占有数，都能在有限温度达到宏观量级，实现"玻色凝聚". 在这类"凝聚"中，气体化学势及其各阶导数均是连续函数，因此，没有相变.

10.41 如果构成理想气体的近独立粒子只具有非简并能级，则这种理想气体不会有最概然分布. 试讨论之.

解 如果气体是费米气体，按费米-狄拉克统计，对一个给定的分布$\{\varepsilon_i, g_i, N_i\}$，气体的微观状态数为

$$W_{\text{F-D}} = \prod_{i=1}^{4} \frac{g_i!}{N_i! \cdot (g_i - N_i)!} \tag{1}$$

因此，如果气体只具有非简并单粒子能级，即对任一能级 i，都有 $g_i = 1$，则由式(1)，对任一个给定的分布$\{\varepsilon_i, g_i, N_i\}$，气体都只有一个微观状态，$W = W_{\text{F-D}} = 1$.

如果气体是玻色气体，按玻色-爱因斯坦统计，对一个给定的分布$\{\varepsilon_i, g_i, N_i\}$，体系的微观状态数为

$$W_{\text{B-E}} = \prod_{i=1}^{4} \frac{(g_i + N_i - 1)!}{N_i! \cdot (g_i - 1)!} \tag{2}$$

因此，如果气体只具有非简并单粒子能级，即对任一能级 i，都有 $g_i = 1$，则由式(2)，对任一个给定的分布$\{\varepsilon_i, g_i, N_i\}$，气体同样是只有一个微观状态，$W = W_{\text{B-E}} = 1$. 这样，按等概率原理，如果气体只具有非简并单粒子能级，则所有可允许的分布都将以相同的概率出现. 换句话说，气体将没有最概然分布. 由于气体不可能有一个唯一确定的分布，因而气体的力学量不可能有唯一确定的平均值；气体不可能趋向一个唯一确定的"热力学平衡态". 在一维谐振子势中，无自旋的粒子只具有非简并单粒子能级，因而这种"理想的一维力学体系"没有热力学平衡态，它不可能趋向热力学平衡. 我们知道，由独立粒子构成的"理想力学体系"，没有热力学平衡态，这是因为粒子间不发生能量交换，体系不可能趋向热力学平衡. 这样，如果说"热力学体系"遵守热力学第零定律，具有热力学平衡态，那么由于"理想力学体系"可能不能趋向热力学平衡，它可能不是"热力学体系".

10.42　假定某玻色子有四个单粒子能级，能量为$\{\varepsilon_i\}$，编号为1,2,3,4；各能级的简并度$\{g_i\}$分别为1,3,1,1.一近独立粒子构成的体系有$N=6$个这种粒子，体系总能量$E=12$.试按照玻尔兹曼统计及玻色统计，分别确定允许的分布$\{N_i\}$；确定体系在各分布下的微观状态数$W_{M\text{-}B}$与$W_{B\text{-}E}$，确定各分布出现的概率$P_{M\text{-}B}$与$P_{B\text{-}E}$；确定最概然分布.

解　对一个给定的分布$\{\varepsilon_i,g_i,N_i\}$，按麦克斯韦-玻尔兹曼统计，体系的微观状态数为

$$W_{M\text{-}B}=\frac{N!}{\prod_{i=1}^{4}N_i!}\cdot\prod_{i=1}^{4}g_i^{N_i}\tag{1}$$

按玻色-爱因斯坦统计，体系的微观状态数为

$$W_{B\text{-}E}=\prod_{i=1}^{4}\frac{(g_i+N_i-1)!}{N_i!\cdot(g_i-1)!}\tag{2}$$

所求的分布应满足如下两个方程：

$$\sum_{i=1}^{4}N_i=6\tag{3}$$

$$\sum_{i=1}^{4}N_i\varepsilon_i=12\tag{4}$$

所得结果见表10.1：

表10.1

N_1	N_2	N_3	N_N	$W_{M\text{-}B}$	$P_{M\text{-}B}$	$W_{B\text{-}E}$	$P_{B\text{-}E}$
0	6	0	0	64	0.012	28 *	0.444
1	4	1	0	2430 *	0.458	15	0.238
2	2	2	0	810	0.153	6	0.095
2	3	0	1	1620	0.305	10	0.159
3	0	3	0	20	0.004	1	0.016
3	1	1	1	360	0.068	3	0.048
				状态总数5304	总概率1.000	状态总数63	总概率1.000

在麦克斯韦-玻尔兹曼统计中，第二种分布{1,4,1,0}出现的概率为0.458，是最大的概率，这一分布是最概然分布；在玻色-爱因斯坦统计中，第一种分布{0,6,0,0}出现的概率最大，为0.444，它是最概然分布.我们可以看出，作为最概然分布，并不一定是能级愈高占有数愈少；也不一定每个能级都有非零占有数.

10.43　已知N、E、T、μ分别为理想玻色气体的粒子数、能量、温度及化学势，并且N和E都取有限数值.需要讨论单粒子能级的简并度$g\neq1$与$g=1$两种情况，且不再假定简并度$g\gg1$.

(1) 证明非简并能级n_j具有非零最概然占有数($N_{nj}\neq0$)的必要条件是化学势$\mu=\varepsilon_{nj}$，ε_{nj}是非简并单粒子能级n_j的能量.这样，当$\mu\neq\varepsilon_{nj}$时，$N_{nj}=0$.因此，非简并能级n_j上的最概然占有数为

$$N_{nj}=N-\sum_i N_{di}(\varepsilon_{di},g_{di},T,\mu=\varepsilon_{nj})$$

式中，ε_{di}、g_{di}、N_{di}分别为单粒子简并能级d_i的能量，简并度及占有数，$g_{di}>1$.

(2) 证明简并能级 d_i 上的最概然占有数为

$$N_{di} = \frac{g_{di} - 1}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_{di}) - 1}$$

式中，$\alpha = -\beta\mu$、$\beta = 1/kT$，k 是玻尔兹曼常量.

证 令 ε_i、g_i、N_i 分别为单粒子能级 i 的能量、简并度及占有数. 对任一给定的分布 $\{\varepsilon_i, g_i, N_i\}$，理想玻色气体具有的微观状态数 $W = \prod_i W_i$，式中

$$W_i = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! \cdot (g_i - 1)!} \tag{1}$$

注意到约束条件

$$\sum_i N_i = N \tag{2}$$

$$\sum_i N_i \varepsilon_i = E \tag{3}$$

我们令

$$F = \ln W + \alpha\left(N - \sum_i N_i\right) + \beta\left(E - \sum_i N_i \varepsilon_i\right) \tag{4}$$

式中，α 和 β 是两个 Lagrange 不定乘子，则按等概率原理或最概然原理，决定最概然分布或平衡分布的方程为

$$\frac{\partial}{\partial N_i} F = 0 \tag{5}$$

由方程(2)～(5)可得

$$\frac{\partial \ln W_i}{\partial N_i} = \alpha + \beta\varepsilon_i = \frac{\varepsilon_i - \mu}{kT} \tag{6}$$

式中，$\alpha = -\beta\mu$，$\beta = 1/kT$，k 是玻尔兹曼常量.

(1) 非简并能级上的最概然占有数：我们现在讨论单粒子能级为非简并能级，即简并度 $g = 1$ 时会怎么样. 对非简并能级 n_j，由式(1)，$W_{nj} = 1$，这样，由式(6)，我们得到

$$\mu = \varepsilon_{nj} \tag{7}$$

式(7)表示，如果 $N_{nj} \neq 0$，则 $\mu = \varepsilon_{nj}$. $\mu = \varepsilon_{nj}$ 是非简并能级 n_j 具有非零最概然占有数($N_{nj} \neq 0$) 的必要条件. 由于化学势 μ 的单值性，在化学势 μ 等于某一个非简并能级的能量时，它不可能同时又等于其他非简并能级的能量. 因此，可以有某一个非简并能级的最概然占有数不为零，但不可能同时有几个不同非简并能级的最概然占有数不为零. 这样，当 $\mu = \varepsilon_{nj}$ 时，由式(2)可得，非简并能级 n_j 上的最概然占有数为

$$N_{nj} = N - \sum_i N_{d_i}(\varepsilon_{d_i}, g_{d_i}, T, \mu = \varepsilon_{nj}) \tag{8}$$

式中，ε_{d_i}、g_{d_i}、N_{d_i} 分别为单粒子简并能级 d_i 的能量，简并度及占有数，$g_{di} > 1$.

(2) 简并能级上的最概然占有数：解法一：对简并能级 d_i，我们不再假定简并度 $g_{di} \gg 1$，但同样要求 $N_{d_i} \gg 1$，因而可用斯特林近似，这样 $\ln(N_{di} + g_{di} - 1)! \cong (N_{di} + g_{di} - 1)[\ln(N_{d_i} + g_{d_i} - 1) - 1]$，$\ln N_{d_i}! \cong N_{d_i}(\ln N_{d_i} - 1)$. 因此，把式(1)代入式(6)后，我们可得

$$N_{d_i} = \frac{g_{d_i} - 1}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_{d_i}) - 1} = \frac{g_{d_i} - 1}{\exp[(\varepsilon_{d_i} - \mu)/kT] - 1} \tag{9}$$

这个分布与玻色-爱因斯坦分布的区别,仅仅是用 $g_{d_i}-1$ 代替了 g_{d_i}.

解法二:由式(1)可得

$$W_{d_i}=\frac{(N_{d_i}+g_{d_i}-1)(N_{d_i}+g_{d_i}-2)\cdots(N_{d_i}+1)}{(g_{d_i}-1)!} \tag{10}$$

把式(10)代入式(6)得

$$\sum_{\gamma=1}^{g_{d_i}-1}\frac{1}{N_{d_i}+\gamma}=\alpha+\beta\varepsilon_{d_i}=\frac{\varepsilon_{d_i}-\mu}{kT} \tag{11}$$

在式(11)中,左边为正,因而右边也为正,故 $\mu<\varepsilon_{d_i}$,$\varepsilon_{d_i}\geqslant\varepsilon_{d_m}$,$\varepsilon_{d_m}$是最低简并能级的能量.这样,在所有高于最低简并能级的非简并能级上,最概然占有数都为零.即若 $\varepsilon_{n_j}>\varepsilon_{d_m}$,则 $N_{n_j}=0$.已知

$$\sum_{m=1}^{n}\frac{1}{m}=C+\ln n+\frac{1}{2n}-\sum_{l=2}^{\infty}\frac{C_l}{n(n+1)\cdots(n+l-1)} \tag{12}$$

式中,$C=0.57722$,

$$C_l=\frac{1}{l}\int_0^l x(1-x)(2-x)\cdots(l-1-x)\mathrm{d}x$$

当 $n=5$ 时,$\ln n=1.609$,$1/2n=0.1$;当 $n=10$ 时,$\ln n=2.303$,$1/2n=0.05$.可见,只要 n 不近于 1,就会有 $\ln n\gg 1/2n$.这样,利用式(12),可得

$$\sum_{\gamma=1}^{g_{d_i}-1}\frac{1}{N_{d_i}+\gamma}=\sum_{m=1}^{N_{d_i}+g_{d_i}-1}\frac{1}{m}-\sum_{m=1}^{N_{d_i}}\frac{1}{m}\approx\ln\frac{N_{d_i}+g_{d_i}-1}{N_{d_i}} \tag{13}$$

把式(13)代入式(11)即得式(9).

只具有非简并单粒子能级的近独立粒子体系:如果气体只具有非简并单粒子能级,没有简并能级,则无论粒子如何分布,气体都只有一个微观状态,$W=1$,因而这种气体没有最概然分布.或者,在这种情况下,对任一能级 i,都有 $\partial^2F/\partial N_i^2=0$,因而没有可使函数 F 取极值的分布.在这种情况下,气体的熵 $S=k\ln W=0$;如果 $\mu=\varepsilon_i$,$N_i=N\neq0$,则气体的能量 $E=N\varepsilon_i$,气体的吉布斯函数 $G=N\mu=N\varepsilon_i=E$;因而气体的压强 $p=(G-E+TS)/V=0$,$\partial p/\partial V=0$,V 是气体体积.这表示气体没有稳定的平衡态.在一维谐振子势中,无自旋的粒子只具有非简并单粒子能级,因而这种"理想的一维力学体系"没有热力学平衡态,它不可能趋向热力学平衡.我们知道,由独立粒子构成的"理想力学体系",没有热力学平衡态,这是因为粒子间不发生能量交换,体系不可能趋向热力学平衡.这样,如果说"热力学体系"遵守热力学第零定律,具有热力学平衡态,那么由于"理想力学体系"可能不能趋向热力学平衡,它可能不是"热力学体系".

非简并能级 n_j 上的粒子有相互作用的情况:在谐振子势中,玻色凝聚体内的粒子数密度远高于玻色气体内的粒子数密度,因而在玻色凝聚体内,应当计及粒子间的相互作用.令 E_{n_j}为在非简并能级 n_j 上的所有粒子的总能量.则式(2)可改写为

$$\sum_i N_{d_i}\varepsilon_{d_i}+\sum_{n_j}E_{n_j}=E \tag{14}$$

式(7)化为

$$\mu=\frac{\partial E_{n_j}}{\partial N_{n_j}}=\varepsilon_{n_j}+E_{\text{int}}=\varepsilon_{n_j}+(N_{n_j}-1)\varepsilon_{\text{int}}\approx\varepsilon_{n_j}+N_{n_j}\varepsilon_{\text{int}} \tag{15}$$

式中，E_{int}是凝聚体 n_j 中的一个粒子与其他粒子的相互作用能量，ε_{int}是凝聚体 n_j 中的一个粒子与另一个粒子的相互作用能量的平均值. 式(15)是考虑到凝聚体内粒子间有相互作用时的 $N_{n_j}\neq 0$ 的必要条件.

10.44 对理想玻色气体，非简并能级 n_j 具有非零最概然占有数($N_{nj}\neq 0$) 的必要条件是 $\mu=\varepsilon_{n_j}$. 以 ε_{d_i}、g_{d_i}、N_{d_i}分别表示单粒子简并能级 d_i 的能量，简并度及占有数，$g_{d_i}>1$；简并能级 d_i 上的最概然占有数为

$$N_{d_i}=\frac{g_{d_i}-1}{\exp(\alpha+\beta\varepsilon_{d_i})-1}$$

式中，$\alpha=-\beta\mu$，$\beta=1/kT$ ，k 是玻尔兹曼常量. 证明玻色气体向非简并单粒子能级的凝聚，是一级相变或零级相变.

解 当 $\mu=\varepsilon_{n_j}$时，只有非简并能级 n_j 上的最概然占有数可以不为零，其他非简并能级上的最概然占有数均为零，所以，非简并能级 n_j 上的最概然占有数为

$$N_{n_j}=N-\sum_i\frac{g_{d_i}-1}{\exp[(\varepsilon_{d_i}-\varepsilon_{n_j})/kT]-1}\tag{1}$$

我们称 $\mu=\varepsilon_{n_j}$并且 $N_{n_j}=0$ 时的温度 T_{n_j}为凝聚温度. 由式(1)可得，决定 T_{n_j}的方程为

$$\sum_i\frac{g_{d_i}-1}{\exp[(\varepsilon_{d_i}-\varepsilon_{n_j})/kT_{n_j}]-1}=N\tag{2}$$

由式(2)可知：

(1) 如果 $\varepsilon_{n,j+1}>\varepsilon_{n_j}\geqslant\varepsilon_{n_0}$，则 $T_{n,j+1}<T_{n_j}\leqslant T_{n_0}\equiv T_0$，$\varepsilon_{n_0}$为最低非简并能级的能量. 与每一个低于最低简并能级 ε_{d_m}的非简并能级 ε_{n_j}相应，都存在一个凝聚温度 T_{n_j}；并且非简并能级 ε_{n_j}愈高，则相应的凝聚温度 T_{n_j}愈低.

(2) 当 $T_{n_j}\geqslant T>T_{n,j+1}$时，$\partial N_{d_i}/\partial T>0$，$\partial N_{n_j}/\partial T<0$. 即当 $T_{n_j}\geqslant T>T_{n,j+1}$时，随着温度下降，所有简并能级的占有数都减少，粒子都源源不断地进入同一个非简并能级 ε_{n_j}，使得 N_{n_j}能迅速变得很大，实现向非简并能级 ε_{n_j}的凝聚.

(3) 在凝聚点 $T_0\equiv T_{n_0}$，化学势 $\mu=\varepsilon_{n_0}$连续，$\partial\mu/\partial T$ 不连续，因而 $T_0\equiv T_{n_0}$为一级相变点. 在凝聚点 $T_{n,j>0}$，化学势 μ 不连续，因而 $T_{n,j>0}$为零级相变点.

(4) 在有限温度下，玻色气体能向非简并能级凝聚. 如果没有非简并能级，随着温度降低，较高能级上的粒子会向较低能级转移. 当 $T\to 0$K 时，所有粒子都会转移到最低简并能级即基态能级上；但在这种转移过程中，化学势及其各阶导数都是连续的，没有相变.

10.45 对理想玻色气体，非简并能级 n_j 具有非零最概然占有数($N_{n_j}\neq 0$) 的必要条件是 $\mu=\varepsilon_{n_j}$. 以 ε_{d_i}、g_{d_i}分别表示简并能级 d_i 的能量，简并度，$g_{d_i}>1$；简并能级 d_i 上的最概然占有数为

$$N_{d_i}=\frac{g_{d_i}-1}{\exp(\alpha+\beta\varepsilon_{d_i})-1}$$

式中，$\alpha=-\beta\mu$，$\beta=1/kT$，k 是玻尔兹曼常量. 试讨论轴对称谐振子势中的玻色凝聚. 已知 $\nu_r/\nu_z=m_r/m_z$，式中 $\nu_r=\nu_x=\nu_y$ 为径向振动频率，ν_z 为轴向振动频率，m_r 和 m_z 为两个彼此没有公因子的正整数.

解　在谐振子势中，单粒子能量为

$$E = E_0 + (n_x\nu_x + n_y\nu_y + n_z\nu_z)h \tag{1}$$

式中，$E_0=(\nu_x+\nu_y+\nu_z)h/2$，$\nu_x$、$\nu_y$、$\nu_z$ 为振动频率，h 是普朗克常量，n_x、n_y、n_z 为零或正整数. 对轴对称谐振子势，已知 $\nu_r/\nu_z=m_r/m_z$，式中 $\nu_r=\nu_x=\nu_y$ 为径向振动频率，ν_z 为轴向振动频率，m_r 和 m_z 为两个彼此没有公因子的正整数. 我们令 $n_x=i_1m_z+i'_1$，$n_y=i_2m_z+i'_2$，$n_z=i_3m_r+i'_3$，式中 $i_1,i_2,i_3=0,1,2,\cdots$，并且 $0\leqslant i'_1,i'_2\leqslant m_z-1$，$0\leqslant i'_3\leqslant m_r-1$，则式(1)化为

$$E(j_1,j_2,j_3) = E_0 + \left(\frac{j_1}{m_r} + \frac{j_2}{m_z} + j_3\right)E_s \tag{2}$$

式中，$0\leqslant j_1=i'_3\leqslant m_r-1$，$0\leqslant j_2\leqslant m_z-1$，$E_s=m_rh\nu_z=m_zh\nu_r$. 如果 $i'_1+i'_2\leqslant m_z-1$，则 $j_2=i'_1+i'_2$，并且 $j_3=i_1+i_2+i_3$；如果 $i'_1+i'_2\geqslant m_z$，则 $j_2=i'_1+i'_2-m_z$，并且 $j_3=i_1+i_2+i_3+1$.

在前一种情形，关于 j_2 和 j_3 的简并度分别为 $g_2(j_2)=j_2+1$ 和 $g_3(j_3)=(j_3+1)(j_3+2)/2$；在后一种情形，关于 j_2 和 j_3 的简并度分别为 $g'_2(j_2)=m_z-j_2-1$ 和 $g'_3(j_3)=j_3(j_3+1)/2$. 取 $g'_2(j_2=m_z-1)=g'_3(j_3=0)=0$，则单粒子能级 $E(j_1,j_2,j_3)$ 的简并度 $g=g_2(j_2)g_3(j_3)+g'_2(j_2)g'_3(j_3)$. 因此我们可得

$$g(j_1,j_2,j_3) = (j_2+1)(j_3+1) + \frac{m_zj_3(j_3+1)}{2} \tag{3}$$

由式(3)，$g(j_1,0,0)=1$. 因而，由式(2)，非简并能级的能量为

$$\varepsilon_{n_j} = E(j_1,0,0) = E_0 + jh\nu_z \tag{4}$$

式中，$0\leqslant j=j_1\leqslant m_r-1$. 由式(3)，$g(j_1,1,0)=2$. 因而，由式(2)，最低简并能级的能量为

$$\varepsilon_{d_m} = E(0,1,0) = E_0 + h\nu_r \tag{5}$$

由式(4)和式(5)，在轴对称谐振子势中，产生玻色凝聚的条件 $\mu=\varepsilon_{n_j}<\varepsilon_{d_m}$ 化为

$$j\nu_z < \nu_r \tag{6}$$

或者

$$j \leqslant M \tag{7}$$

令 $[m_r/m_z]$ 代表 m_r/m_z 的整数部分. 如果 $[m_r/m_z]<m_r/m_z$，则 $M=[m_r/m_z]$；否则，$M=[m_r/m_z]-1$. 在圆盘型阱中，$\nu_z>\nu_r$，$M=0$. 因此，在圆盘形阱中，只有最低非简并能级 $j=0$ 低于最低简并能级；玻色气体只能向最低非简并能级凝聚. 在雪茄型阱中，$\nu_z<\nu_r$，低于最低简并能级的非简并能级有 $j=0,1,2,\cdots,M$ 等非简并能级. 因此，在雪茄型阱中，玻色气体可以向 $M+1$ 个非简并能级凝聚，$M\geqslant 1$.

实验上，在圆盘型阱中产生的凝聚体，其膨胀凝聚体的列密度轮廓上只有一个峰；但在雪茄型阱中产生的凝聚体，其膨胀凝聚体的列密度轮廓上可以有一个、两个或几个峰. 这个现象的可能解释是：在谐振子势中，玻色气体的温度只是局部均匀的. 因而，在雪茄型阱中，玻色气体有可能向一个或同时向两个或几个非简并能级凝聚，使其膨胀凝聚体的列密度轮廓上有一个、两个或几个峰. 但在圆盘型阱中，无论玻色气体的温度均匀与否，玻色气体都只能向最低非简并能级这一个能级凝聚，因而其膨胀凝聚体的列密度轮廓上总是

只有一个峰. 这个单峰现象还表明,在实验条件下,“涨落”不足以导致产生多峰.

10.46 质量 m 的 N 个无自旋玻色粒子的气体,封闭在温度为 T 的体积 V 中.

(1) 求作为单粒子能量 ε 函数的单粒子态密度 $D(\varepsilon)$,画出结果;

(2) 写出作为 ε、T 和化学势 $\mu(T)$ 函数的平均占有数,对一适当高的温度(即玻色-爱因斯坦相变以上的温度),在(1)部分的图中画上这个函数在 ε 轴上标明 $\varepsilon=\mu$ 的位置;

(3) 写出隐含地确定 $\mu(T)$ 的积分表达式,联系到(1)中的图,确定当 T 降低时,$\mu(T)$ 向哪个方向运动;

(4) 求出玻色-爱因斯坦相变温度 T_c 的表达式,在 T_c 以下,必定有某个单粒子态的宏观占据,用无量纲积分表出答案;

(5) 当 $T<T_c$,$\mu(T)$ 为何? 对 $T<T_c$,描述 $\bar{n}(\varepsilon,T)$;

(6) 对 $T<T_c$,求这种气体的总能量 $U(T,V)$ 的准确表达式,用无量纲积分表示.

解 (1) 由 $\varepsilon=p^2/2m$ 及

$$D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p$$

得

$$D(\varepsilon)=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}$$

结果如图 10.2 所示.

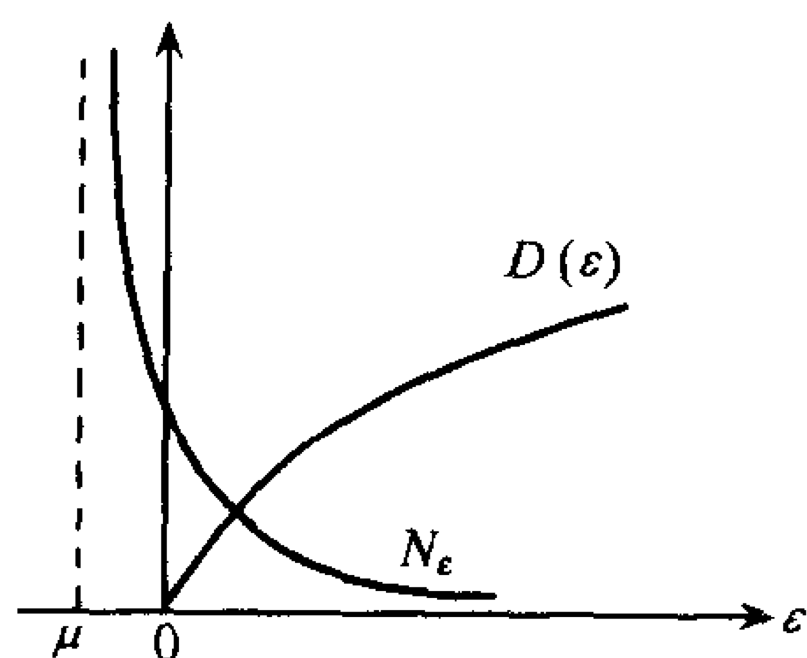


图 10.2

(2) $\overline{N}_\varepsilon=\dfrac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\mu)/kT}-1}$　$(\mu<0)$

(3) $N=\dfrac{2\pi(2m)^{3/2}V}{h^3}\displaystyle\int_0^\infty \varepsilon^{1/2}\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\mu)/kT}-1}$

$$N/V=\frac{2\pi}{h^3}(2mkT)^{3/2}\int_0^\infty x^{1/2}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^{x-x_\mu}-1}$$

其中,$x_\mu=\mu/kT\leqslant 0$. 因 N/V 不变,故 T 降低,则 $\mu(T)$ 增加,趋向零.

(4) 以 n 代表粒子数密度,T_c 为临界温度,注意到在 T_c 处化学势近于零,基态粒子数仍近于零,故有

$$n = \frac{2\pi}{h^3}(2mkT_c)^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}$$

其中积分 $A=\displaystyle\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}=1.306\sqrt{\pi}$,因而

$$T_c = \frac{h^2}{2mk}\left(\frac{n}{2\pi A}\right)^{2/3}$$

(5) 对玻色子,$\mu<0$,当 $T\leqslant T_c$ 时 $\mu\approx 0$,这时

$$\overline{N}_{\varepsilon>0}=\frac{1}{\mathrm{e}^{\varepsilon/kT}-1}$$

$$\bar{n}_{\varepsilon=0}=n\left[1-\frac{2\pi}{h^3}(2mkT)^{3/2}\int_0^\infty x^{1/2}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}\right]=n\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right]$$

(6) $T<T_c$ 时，

$$U=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{5/2}\int_0^\infty\frac{x^{3/2}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}=0.770NkT\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

10.47　考虑由同种、无相互作用、非相对论的玻色子组成的气体. 讨论三维气体的玻色凝聚是否也存在于二维和一维玻色气体，解释其原因.

解　若认为玻色凝聚发生的条件为 $\mu=0$. 对面积为 A 的二维玻色气体，

$$N=\frac{2\pi mA}{h^2}\int_0^\infty\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\mu)/kT}-1}=\frac{2\pi mA}{h^2}\int_0^\infty\left(\sum_{l=1}^{\infty}\mathrm{e}^{-l(\varepsilon-\mu)/kT}\right)\mathrm{d}\varepsilon$$

$$=\frac{2\pi mA}{h^2}kT\sum_{l=1}^{\infty}\frac{1}{l}\mathrm{e}^{l\mu/kT}$$

若 $\mu=0$，上式发散. 故无玻色凝聚. 对长度为 L 的一维气体，

$$N=\frac{\sqrt{2m}L}{2h}\int_0^\infty\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}\,(\mathrm{e}^{(\varepsilon-\mu)/kT}-1)}$$

$\mu=0$ 时，积分发散. 故亦无玻色凝聚. 当然，这些结论都与取 $\mu=0$ 有直接的关系.

第十一章　气体分子动理论

一、气体分子的碰撞

11.1　某气体由 N 个近独立粒子构成，粒子的动能 $\varepsilon=ap^l$，p 为粒子动量，a 和 l 为常数. 气体粒子处于动量的大小在 p 和 $p+\mathrm{d}p$ 之间，方向在立体角元 $\mathrm{d}\Omega$ 内的概率为

$$\mathrm{d}W = f(p)p^2\mathrm{d}p\mathrm{d}\Omega$$

式中，$f(p)$是动量 p 的函数. 试求气体压强 P 与气体粒子的平均动能密度 u 的关系.

解　气体分子的动能 $\varepsilon=ap^l$，p 为粒子动量，a 和 l 为常数. 分子速度可由动能与动量的关系导出：

$$v = \frac{\partial\varepsilon}{\partial p} = lap^{l-1} = l\,\frac{\varepsilon}{p} \tag{1}$$

气体粒子处于动量的大小在 p 和 $p+\mathrm{d}p$ 之间，方向在立体角元 $\mathrm{d}\Omega$ 内的概率为

$$\mathrm{d}W = f(p)p^2\mathrm{d}p\mathrm{d}\Omega \tag{2}$$

式中，$f(p)$是动量 p 的函数. 气体分子和器壁碰撞时，相互间有力的作用. 气体对器壁产生的压强，等于在单位时间内与单位面积器壁碰撞的气体分子的动量的改变量. 取分子数密度为 n，z 轴与器壁正交，分子动量 $\boldsymbol{p}$ 与 z 轴的夹角为 θ，立体角元为 $\mathrm{d}\Omega=\sin\theta\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}\theta$. 利用式(2)，压强为

$$\begin{aligned} P &= n\int 2p\cos\theta v\cos\theta\mathrm{d}W = 2n\int_0^\infty vp^3f(p)\mathrm{d}p\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi/2}\cos^2\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta \\ &= \frac{4\pi}{3}n\int_0^\infty vp^3f(p)\mathrm{d}p \end{aligned} \tag{3}$$

气体分子动能密度的平均值为

$$\begin{aligned} u &= n\int\varepsilon\mathrm{d}W = n\int_0^\infty \varepsilon p^2f(p)\mathrm{d}p\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta \\ &= 4\pi n\int_0^\infty \varepsilon p^2 f(p)\mathrm{d}p \end{aligned} \tag{4}$$

把式(1)代入式(3)后，利用式(4)，我们可得

$$P = \frac{l}{3}u \tag{5}$$

如果气体是由静止质量不为零的非相对论分子或离子组成，则 $l=2$，因而压强 $P=2u/3$. 对于静止质量为零的光子气体或极端相对论粒子的气体，$l=1$，因而压强 $p=u/3$.

11.2　一种理想气体装在半径为 R 的球形容器内，温度为 T. 气体分子的质量为 m，分子数密度为 n. 设气体分子与容器壁弹性碰撞，求气体对器壁产生的压强 p 与气体分子的平均动能密度 u 之间的关系.

解　球形容器的半径为 R，因而其面积 $S=4\pi R^2$，体积 $V=4\pi R^3/3$. 任取一个分子 i，

其速度大小为 v_i，速度方向与器壁的即将被碰撞之处的法线成角 θ_i. 由于是弹性碰撞，碰撞不改变分子速度的大小，也不改变速度方向与器壁的即将被碰撞之处的法线的夹角 θ_i. 反射角与入射角相等，即 $\angle OAC_2=\angle OAC_1=\theta_i$，见图 11.1.

分子在与器壁连续两次碰撞间所飞过的路程为 $2R\cos\theta_i$. 这样，该分子与器壁在单位时间内的碰撞次数为

$$z_i = \frac{v_i}{2R\cos\theta_i} \tag{1}$$

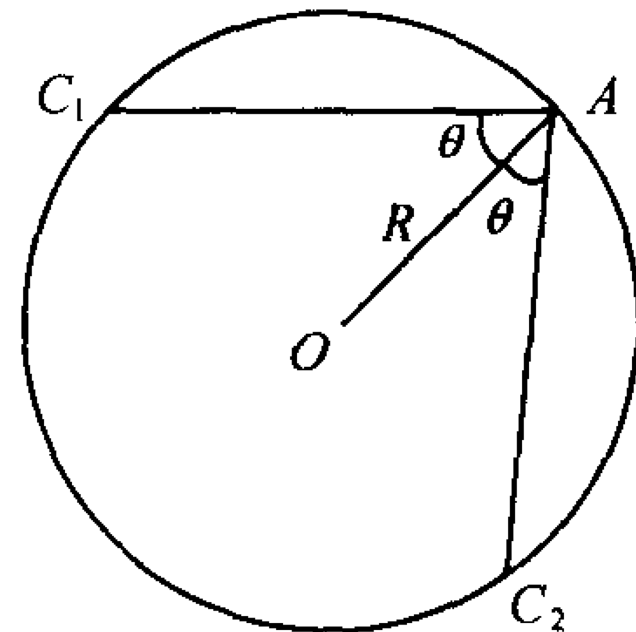


图 11.1

在每次碰撞中，分子动量的改变量总是指向球心，其大小总是 $2mv_i\cos\theta_i$. 因而，在每次碰撞中，器壁所得到的动量总是与器壁在碰撞处的法线平行，并指向器壁，其大小也总是 $2mv_i\cos\theta_i$. 由于气体分子空间分布均匀，运动各向同性，因而平均来说，在单位时间内，器壁的每一个单位面积上所受到的碰撞彼此相同，所得到的动量彼此相同. 换句话说，球形器壁每处所受到的压强相同，其大小为

$$p = \frac{1}{S}\sum_{i=1}^{N} z_i \cdot 2mv_i\cos\theta_i = \frac{m}{RS}\sum_{i=1}^{N} v_i^2 \tag{2}$$

气体分子的平均动能为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}mv_i^2 = \frac{m}{2N}\sum_{i=1}^{N} v_i^2 \tag{3}$$

气体分子数密度 $n=N/V=3N/RS$，气体分子的平均动能密度 $u=n\cdot\bar{\varepsilon}$. 这样，由式(2)和(3)可得，理想气体在球形器壁上产生的压强与气体分子的平均动能密度有关系

$$p = \frac{2}{3}u \tag{4}$$

这和气体在平面器壁上产生的压强与气体分子的平均动能密度间的关系相同. 经典理想气体的状态方程为

$$p = nkT \tag{5}$$

由式(4)和(5)，我们可得气体分子的平均动能为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT \tag{6}$$

气体分子的平均动能密度为

$$u = \frac{3}{2}nkT \tag{7}$$

11.3　估计宇宙射线中质子在海平面附近的平均自由程.

解　质子与空气分子的核子发生相互作用被散射. 海平面附近的大气分子数密度

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT}$$

自由程 $l=\bar{v}/\bar{z}$，$\bar{v}$ 为平均速率，$\bar{z}=\sigma\bar{u}n$ 是碰撞频率，$\sigma=\pi d^2$ 是碰撞截面，d 为分子有效直径，$\bar{u}=\sqrt{2}\,\bar{v}$ 是平均相对速率. 这样

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\,n\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\sigma}\cdot\frac{kT}{p} \approx \frac{1}{\pi\cdot(10^{-13})^2}\,\frac{1.38\times10^{-16}\times300}{10^6} \approx 10^6\text{cm}$$

11.4 在金属中,即使是高密度的电子气(平均间距$r\approx 1\sim 3$Å),电子-电子碰撞的平均自由程仍是很长的(在室温下$\lambda_{ef}\approx 10^4$Å).说明产生长电子-电子碰撞平均自由程的原因并定性讨论其温度关系.

解 平均自由程$\lambda\propto\dfrac{1}{n_{ef}\sigma}$,$n_{ef}$为有效电子数密度,$\sigma$是碰撞截面.对于金属中的电子气体,在温度$T$,只有费米面附近有效电子数密度$n_{ef}=\left(\dfrac{kT}{\varepsilon_F}\right)n$被激发,也就是说只有这些电子才会参加碰撞.因此,其λ仍是很长的.由上述讨论知,温度T时,有

$$\lambda_{ef}\propto\frac{\varepsilon_F}{kTn\sigma}\propto\frac{1}{T}$$

即温度升高时,更多的电子被激发而参加碰撞,使其平均自由程缩短.

11.5 (1)室温和大气压下,空气中氮原子碰撞的平均时间间隔是多少?

(2) $T=0$K,费米动量$p_F=m_ec$,求简并费米气的电子数密度(给出数量,若记得,直接写出即可).

解 (1) 设分子平均自由程为l,平均速率为$\bar{v}$,平均自由时间为τ,则有

$$l=\frac{1}{n\sigma}=\frac{kT}{p\sigma}\approx 4\times 10^{-6}\text{m}$$

$$\bar{v}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}\approx 5\times 10^2\text{m/s}$$

$$\tau=\frac{l}{\bar{v}}\approx 8\times 10^{-9}\text{s}$$

(2) 电子数密度

$$n=\frac{2}{h^3}\iiint\limits_{p\leqslant p_F}\mathrm{d}\boldsymbol{p}=\frac{8\pi}{3h^3}p_F^3=\frac{8\pi}{3}\left(\frac{m_ec}{h}\right)^3=6\times 10^{35}\text{m}^{-3}$$

11.6 一容器被隔板分成两部分,隔板上有一直径为D的小孔.容器两部分中的氦气分别被维持在$T_1=150$K和$T_2=300$K(通过加热器壁).

(1) 直径D是如何决定气体达到稳恒状态的物理过程的?

(2) 设l_1、l_2为气体分子的平均自由程,当$l_1\gg D$和$l_2\gg D$时,稳恒态下l_1/l_2是多少?

(3) 当$D\gg l_1$,$D\gg l_2$时,稳恒态下l_1/l_2又是多少?

解 (1) 稳恒状态是两边分子数不再变化.当$D\ll l_1$,$D\ll l_2$时,交换分子是通过小孔泻流进行的;当$D\gg l_1$,$D\gg l_2$时,交换分子是通过气体的宏观流动实现的.

(2) $l_1\gg D$,$l_2\gg D$时,稳恒状态为

$$\frac{n_1\bar{v}_1}{4}=\frac{n_2\bar{v}_2}{4}$$

式中,$\bar{v}_1$与$\bar{v}_2$是相应的平均速率,故

$$\frac{l_1}{l_2}=\frac{n_2}{n_1}=\frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2}=\sqrt{\frac{T_1}{T_2}}=0.707$$

(3)当$l_1\ll D$,$l_2\ll D$时,稳恒状态为$p_1=p_2$,故

$$\frac{l_1}{l_2}=\frac{n_2}{n_1}=\frac{T_1}{T_2}=0.5$$

11.7　考虑处于平衡态的屋子里的空气，估计一个空气分子行走 5m 所需的时间.

解　由于分子热运动的无规性，类似于对布朗运动的讨论，我们有

$$L^2 = nl^2$$

其中，L 为分子总位移，l 为分子平均自由程，n 为分子走完位移 L 被碰撞次数. 引入平均速率 $\bar{v}$，则所需时间

$$t = n \cdot \frac{l}{\bar{v}} = \frac{L^2}{l\bar{v}} \approx \frac{(5\text{m})^2}{5 \times 10^{-6}\text{m} \times 5 \times 10^2\text{m/s}} = 10^4\text{s} \approx 3\text{h}$$

11.8　假设你坐在房间内，刚刚呼出一个氡原子，你的呼吸缓慢平静. 计算要花多少时间，它方能以可观的概率扩散到 $R=1\text{m}$ 外的地方.

解　先估计分子碰撞的平均自由程 l 和碰撞的平均时间间隔 τ：

$$l = \frac{1}{n\sigma} = \frac{kT}{p\sigma} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 300}{1 \times 10^5 \times 10^{-20}} = 4 \times 10^{-6}\text{m}$$

$$\tau = \frac{l}{\bar{v}} = \frac{4 \times 10^{-6}}{300} = 1.4 \times 10^{-8}\text{s}$$

把每一次碰撞看成一个事件，这事件给氡原子位置带来方差 $\overline{(\Delta x)^2} = l^2$，经过 N 次碰撞，方差为 $L^2 = N\overline{(\Delta x)^2} = Nl^2$. 氡原子以可观的概率扩散到 R 远处时，

$$R^2 = Nl^2$$

故

$$t = N\tau = \left(\frac{R}{l}\right)^2 \tau = 8.6 \times 10^2\text{s} \approx 14\text{min}$$

11.9　散射. 两个氢原子间作用势的尺度约为 4Å. 对热平衡气体，求得在其原子-原子散射基本上是 S 波散射时的温度的估计值.

解　由于是 S 波散射，$ka < 2\pi$，其中 k 为波数，$a = 4$Å 为势的作用范围. 又

$$\frac{1}{2}k_B T = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

式中，k_B 是玻尔兹曼常量. 因此

$$T < h^2/k_B m a^2 \approx 1\text{K}$$

11.10　空腔内热辐射可以当作光子气来处理，光子动量 k 和能量 ε 之间有关系 $\varepsilon = kc$，其中 c 为光速，证明光子气的压强 p 是能量密度 u 的 $\frac{1}{3}$. 利用上面公式证明，当光子气充满一个有完全反射面的空腔时，绝热压缩过程满足

$$p_V^\gamma = \text{常数}$$

求 γ 的值.

解　我们考虑频率在 $\omega \sim \omega + \text{d}\omega$ 范围内的光子作用在器壁上的压强，设 $n(\omega)\text{d}\omega$ 为光子数密度. 考虑 (r,θ,φ) 处体积元 $\text{d}V$（图 11.2）内的光子，它们打在面积元 $\text{d}A$ 上的概率为 $\frac{\text{d}A\cos\theta}{4\pi r^2}$，压力贡献为 $2k\cos\theta$，所以有

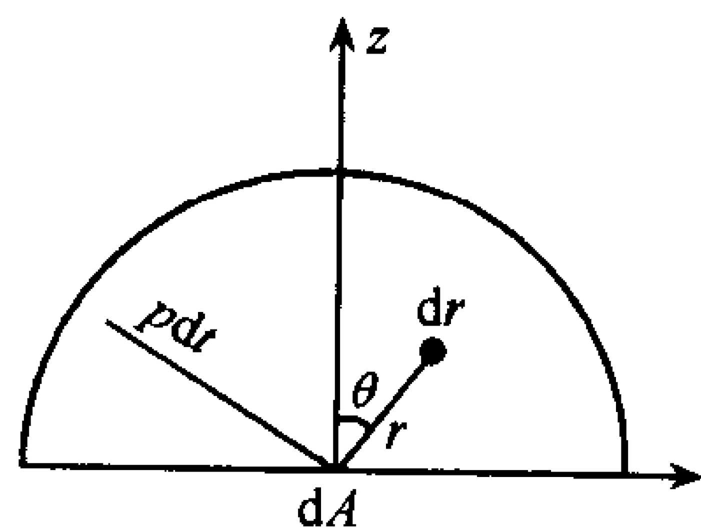


图 11.2

$$dp_\omega = \frac{df}{dAdt} = \frac{nd\omega \cdot dV \cdot \frac{dA\cos\theta}{4\pi r^2} \cdot 2k\cos\theta}{dAdt} = \frac{d\omega}{4\pi dt} 2nk\cos^2\theta\sin\theta dr d\theta d\varphi$$

式中，$dr/dt=c$，c 为光速. 这样压强为

$$p = \int dp_\omega = \int \frac{n}{3}kc\,d\omega = \int \frac{u(\omega)}{3}d\omega$$

式中 $u(\omega)=nkc$，$u(\omega)$ 为能量密度. 积分即得

$$p = \frac{u}{3} = \frac{U}{3V}$$

其中，u 为能量密度，U 为总能量. 由热力学基本方程

$$dU = TdS - pdV$$

$$p = \frac{1}{3} \cdot \frac{U}{V}$$

有

$$dU = 3pdV + 3Vdp$$

$$4pdV + 3Vdp = TdS$$

当 $dS=0$ 时，

$$4\frac{dV}{V} + 3\frac{dp}{p} = 0$$

因此

$$pV^{4/3} = \text{常数}, \quad \gamma = \frac{4}{3}$$

11.11　辐射压. 辐射可视为光子气体并可将由运动学和热力学得到的许多结果应用于辐射气体.

(1) 证明能量密度为 u 的各向同性辐射施于理想反射壁的压强是 $p=\frac{1}{3}u$；

(2) 黑体辐射是充满器壁温度为 T 的固体空腔，并与之处于热平衡的辐射. 用热力学的论点证明黑体辐射的能量密度仅依赖于温度 T，而与空腔的大小以及器壁的材料无关；

(3) 由(1)和(2)的结果中得出结论：黑体辐射的压强仅依赖于温度，$p=p(T)$，并且内能 U 由 $U=3p(T)V$ 给定，其中 V 为空腔的体积. 利用这两个 事实，由纯热力学理由，导出 $p(T)$ 的函数形式. 可相差一个不确定常数因子.

解　(1) 任选器壁上的面元 dS. 在单位时间内，从立体角元 $\sin\theta d\theta d\varphi$ 流向面元 dS 并被器壁完全反射的光子流，其垂直于器壁的动量分量变化为

$$\left(\frac{u}{4\pi}\sin\theta d\theta d\varphi\right)(dS\cos\theta)(2\cos\theta)$$

式中，能量密度 $u=n\varepsilon=nkc$，n 为光子数密度 k 为光子动量，c 为光速. 器壁所受压强 p 等于单位时间内单位面积上的所有光子垂直动量分量的改变量，即

$$p = \frac{u}{2\pi}\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi}\cos^2\theta\sin\theta d\theta d\varphi = \frac{1}{3}u$$

(2)假若内能与空腔的大小或材料有关，取两个大小不等、材料不同的空腔，使它们的壁温度相同，均为 T. 腔内辐射与壁达到平衡，故辐射的温度也为 T. 但根据假设，它们的内能密度不相等. 将这两腔用小孔连通，为达到新的平衡(压力相等)，有净辐射由高内能

密度的腔内流向另一空腔. 可以用热机吸收这个相差的热量,并完全转化为对外做功. 但是,这违背热力学第二定律:不可能从单一热源吸热使之完全变成有用的功而不引起其他变化. 因此,内能密度必然与空腔的体积和材料无关,而仅为温度的函数.

(3) 由 $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=-p=-\frac{1}{3}u(T)$,以及自由能 F 为广延量,可得 $F=-\frac{1}{3}u(T)V$. 又因熵 $S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=\frac{1}{3}\frac{\mathrm{d}u(T)}{\mathrm{d}T}V$,注意到 $F=U-TS$,可得 $\mathrm{d}u/u=4\mathrm{d}T/T$,$u=aT^4$,因而 $p=\frac{1}{3}aT^4$,其中 a 为常数.

11.12 有相互作用的原子气体的状态方程和定容比热容分别由下式给定:

$$p(T,V)=aT^{1/2}+bT^3+cV^{-2}$$
$$c_v(T,V)=\mathrm{d}T^{1/2}V+eT^2V+fT^{1/2}$$

其中,$a\sim f$ 为与 T、V 无关的常数.

(1) 用 $\mathrm{d}T$、$\mathrm{d}V$ 表示内能的微分 $\mathrm{d}U(T,V)$;

(2) 根据 $U(T,V)$是状态函数的事实求出 $a\sim f$ 各常数的关系;

(3) 求出作为 T、V 函数的 $U(T,V)$;

(4) 利用动力学的论点,推导出理想单原子分子气体的 p 和 U 之间的简单关系(所谓理想单原子分子气体,在原子间无相互作用,但其速度分布是任意的);假如把前面各部分讨论过的气体理想化,对从 a 到 f 各常数的限制是什么?

解 (1) $\mathrm{d}U(T,V)=c_v\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V$

$$=(dT^{1/2}V+eT^2V+fT^{1/2})\mathrm{d}T-\left(\frac{a}{2}T^{1/2}-2bT^3+cV^{-2}\right)\mathrm{d}V$$

式中,利用了 $p=-(\alpha F/\alpha V)_T=-(\partial U/\partial V)_T+T(\partial p/\partial T)_V$

(2) $\mathrm{d}U(T,V)$必须是全微分,即要求

因而

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

$$dT^{1/2}+eT^2=-\left(\frac{1}{4}aT^{-1/2}-6bT^2\right)$$

故,$a=0$,$d=0$,$e=6b$.

(3) 由(1)与(2)

$$\mathrm{d}U(T,V)=\mathrm{d}(2bT^3V)+fT^{1/2}\mathrm{d}T-cV^{-2}\mathrm{d}V$$

因此

$$U(T,V)=2bT^3V+\frac{2}{3}fT^{3/2}+cV^{-1}+\text{常数}$$

(4) 假想在气体中放入理想反射面. 速率为 v 的分子在其上产生的压强为

$$p_v=\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi}\frac{N}{V}\frac{\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi}{4\pi}v\cos\theta 2mv\cos\theta=\frac{1}{3}\frac{N}{V}mv^2$$

理想气体的内能密度就是其平均动能密度,即

$$u = \frac{1}{2}\overline{mv^2} \cdot \frac{N}{V}$$

故平均压强 p 为 $p=\bar{p}_v=\frac{2}{3}u$，或 $pV=\frac{2}{3}U$.

若气体被理想化，则上面的物态方程应被满足

$$bT^3 + cV^{-2} = \frac{2}{3}(2bT^3 + \frac{2}{3}fT^{3/2}V^{-1} + cV^{-2} + \text{常数} \times V^{-1})$$

由此得

$$bT^3 + \frac{4}{3}fT^{3/2}V^{-1} - cV^{-2} = \text{常数} \times V^{-1}$$

这样 b、c、f 中，不能有两个同时为零.

11.13 稀薄气体中的声速 c_s 由绝热压缩率表示：

$$c_s^2 = \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_s\right]^{-1} = \gamma \frac{kT}{M}$$

其中，M 为分子的平均质量，k 为玻耳兹曼常量，γ 为比热比.

(1) 对室温下空气，求下列数值结果：(i)声速；(ii)平均分子碰撞频率；(iii)分子平均自由程；(iv)平均自由程与特征波长之比；(v)特征频率与碰撞频率之比(取特征频率 $\nu=300\text{Hz}$)；

(2) 用上述结果解释为什么"绝热"近似是合理的.

解 (1) (i)声速

$$c_s=\sqrt{\gamma \frac{kT}{M}}=350\text{m/s}$$

(ii)、(iii)平均自由程

$$l = \frac{1}{n\sigma} = \frac{kT}{p\sigma} = 4 \times 10^{-6}\text{m}$$

碰撞频率

$$f=\bar{v}/l=1.2\times10^{8}\text{Hz}$$

(iv)平均自由程远小于特征波长 λ

$$\frac{l}{\lambda}=\frac{l}{c_s/\nu}=3.4\times10^{-6}$$

(v)特征频率 ν 远小于碰撞频率

$$\nu/f=2.5\times10^{-6}$$

(2) 由于声波是在波长 λ 的尺度上压缩空气，下面我们估计热量传导距离 λ 的时间 t_λ 与声波的周期 τ 相比的数量级. 一个分子与其他分子的碰撞次数 N 和它所经过的距离 λ 及平均自由程 l 有关，可用如下关系式表达：

$$\lambda^2 = Nl^2$$

因此

$$\frac{t_\lambda}{\tau} = \frac{N/f}{1/\nu} = \frac{N\nu}{f} = \frac{\nu\lambda^2}{fl^2} = 2.2 \times 10^5$$

可见，空气分子的振动远快于传热，可视为绝热振动.

11.14　气体中的声速可由下式计算：

$$v=\sqrt{\frac{\text{绝热弹性模量}}{\text{密度}}}$$

(1) 验证此式量纲的正确性；

(2) 此式意味着声音穿过空气的传播是一准静态过程，另一方面，对空气来说，当声速为 340m/s 时，气体分子的方均根速率为 500m/s，问此过程为什么是准静态的.

解　声速 $v=\sqrt{\dfrac{B}{\rho}}$，其中 B 为绝热体积弹性模量，ρ 为密度.

(1) 量纲

$$[B]=\left[\frac{V\Delta p}{\Delta V}\right]=[\Delta p]=\mathrm{ML^{-1}T^{-2}}$$

$$[\rho]=\mathrm{ML^{-3}}$$

因此，

$$\left[\sqrt{\frac{B}{\rho}}\right]=\mathrm{LT^{-1}}=[v]$$

(2) 见题 11.13(2).

11.15　考虑零温度下的无相互作用相对论费米气体.

(1) 写出气体静止系中的压力和能密度. 状态方程是什么？

(2) 将系统按均匀静止流体处理，推导小密度涨落传播的波动方程，并由此推得气体声速的表达式.

解　(1) 相对论粒子的能量动量关系为 $\varepsilon=pc$，故能密度

$$u=\frac{4\pi}{h^3}(2J+1)\int_0^{p_F}\varepsilon p^2\mathrm{d}p=(2J+1)\frac{\pi c}{h^3}p_F^4$$

其中 J 表示费米子的自旋量子数，p_F 由 $N=(2J+1)\dfrac{V}{h^3}\dfrac{4}{3}\pi p_F^3$ 确定，故

$$u=\hbar c\left[\frac{81\pi^2}{32(2J+1)}\right]^{1/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{4/3}$$

压强 $p=-\left(\dfrac{\partial E}{\partial V}\right)_N=\dfrac{1}{3}u$，所以状态方程为

$$pV=\frac{1}{3}E$$

(2)假设 $\rho=\rho_0+\delta\rho$，$p=p_0+\delta p$，其中 ρ_0、p_0 分别为流体的密度和压强，$\delta\rho$、δp 为相应的涨落. 对静止流体，取速度 $\boldsymbol{v}\approx\delta\boldsymbol{v}$，将连续方程保留到一级小量得

$$\frac{\partial\,\delta\rho}{\partial t}+\rho_0\,\nabla\cdot\delta\boldsymbol{v}=0$$

在相同的近似下欧拉方程为

$$\frac{\partial\,\delta\boldsymbol{v}}{\partial t}=-\frac{\nabla\,\delta p}{\rho_0}$$

理想流体的运动是绝热的，故

$$\delta p=\left(\frac{\partial p}{\partial\rho}\right)_s\delta\rho=\left(\frac{\partial p_0}{\partial\rho_0}\right)_s\delta\rho$$

因此，可得波动方程

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\delta\rho - v^2\ \nabla^2\delta\rho = 0$$

其中 $v=\sqrt{\left(\frac{\partial p_0}{\partial\rho_0}\right)_s}$ 为气体的声速. 利用 $p_0=\frac{1}{3}\alpha\rho_0^{4/3}$，其中 $\alpha=\frac{\hbar c}{m}\left[\frac{81\pi^2}{32(2J+1)m}\right]^{1/3}$，$\rho_0=mN/V$，$m$ 为粒子质量，得 $v=\frac{2}{3}\sqrt{\alpha}\,\rho_0^{1/6}$.

11.16　推导标准状况下空气分子平均自由程的一个粗略估计式. 求下列分子在相继两次碰撞间的程长.

（1）一个慢分子；

（2）一个快分子.

解　在分子 A 的运动过程中，显然只有中心与 A 的中心之间，在垂直于运动的方向上，相距小于或等于分子有效直径的那些分子才有可能与 A 相碰. 因此，为了确定在一段时间内有多少分子与分子 A 相碰，可设想以 A 的中心的运动轨道为轴线，以分子有效直径 d 为半径作一个曲折的圆柱体. 这样，凡是中心在此圆柱体内的分子都会与 A 相碰. 圆柱体的截面积为 $\sigma=\pi d^2$.

在时间 t 内，A 所走过的路程为 $\bar{u}t$（$\bar{u}$ 为平均相对速率），相应的圆柱体的体积为 $\sigma\bar{u}t$，A 与其他分子碰撞的次数为 $n\sigma\bar{u}t$（n 为粒子数密度）. 碰撞频率为

$$\bar{Z} = \frac{n\sigma\bar{u}t}{t} = n\sigma\bar{u}$$

平均自由程 $\bar{\lambda}=\frac{\bar{v}}{\bar{Z}}=\frac{\bar{v}}{n\sigma\bar{u}}$，$\bar{v}$ 是平均速率.

由麦克斯韦分布可证明 $\bar{u}=\sqrt{2}\,\bar{v}$，因此

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\sigma n} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi d^2 n}$$

从麦克斯韦分布出发，通过精确计算可得到速率为 $v=\sqrt{\frac{2kT}{m}}x$ 的一分子的平均自由程为

$$\bar{\lambda}_v = \frac{1}{\sqrt{\pi}\,nd^2}\frac{x^2}{\Psi(x)}$$

其中 $\Psi(x) = x\mathrm{e}^{-x^2} + (2x^2+1)\int_0^x \mathrm{e}^{-y^2}\mathrm{d}y$.

（1）对一慢分子，$v\to 0$，即 $x\to 0$，$\Psi(x)\approx x$，

$$\bar{\lambda}_v \approx \frac{x}{\sqrt{\pi}\,nd^2} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\frac{v}{nd^2}$$

（2）对一快分子，$v\to\infty$，即 $x\to\infty$，$\Psi(x)\approx\sqrt{\pi}\,x^2$，

$$\bar{\lambda}_v \approx \frac{1}{\pi nd^2}$$

11.17　（1）海平面上 $T=300\mathrm{K}$ 时，多大部分的氢气可以逃脱地球的引力场？（可以用理想气体假设，结果可以保留积分.）

(2) 设想在大气层上部有一氢分子，其速度大小等于地球的逃逸速度，该分子上部大气的厚度为 $d=100\text{km}$. 近似地认为大气是等温和等密度的，$n=2.5\times10^{25}/\text{m}^3$（这不是很好的近似）. 利用简单的讨论，估计这个分子要逃离大气所需要的时间. 设大气的总厚度比之地球的半径是很小的. 一些有用的数据：$R_{地球}=6.4\times10^3\text{km}$，$M_{地球}=6\times10^{24}\text{kg}$.

解　(1) 麦克斯韦速率分布为

$$4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}v^2\mathrm{d}v$$

设 v_e 为地球逃逸速度

$$v_e=\sqrt{\frac{2GM}{R}}=7.9\times10^3\text{m/s}$$

$v>v_e$ 的氢气分子将可以逃离地球引力场，这部分氢气为

$$f=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_a^\infty \mathrm{e}^{-x^2}x^2\mathrm{d}x$$

其中，$a=v_e/v_0$，$v_0=\sqrt{\dfrac{2kT}{m}}=2.2\times10^3\text{m/s}$. 因而

$$f=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left[a\mathrm{e}^{-a^2}+\int_a^\infty \mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x\right]$$

$$=1.44\times10^{-5}+1.13\int_{3.54}^\infty \mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x=6\times10^{-5}$$

(2)这个分子逃离大气的时间即是以可观的概率扩散到 d 远处的时间. 分子平均自由程

$$l=\frac{1}{n\sigma}=4\times10^{-6}\text{m}$$

每两次碰撞的时间间隔

$$\tau=\frac{l}{v_e}=5\times10^{-10}\text{s}$$

经过 N 次碰撞，分子扩散的方差为 $\overline{z^2}=Nl^2$. 当 $\overline{z^2}=d^2$ 时，

$$N=\frac{\mathrm{d}^2}{l^2}$$

$$t=N\tau=\tau\left(\frac{d}{l}\right)^2=3\times10^{11}\text{s}\approx 1\ 万年$$

即约经过 1 万年该分子才能逃离大气层.

11.18　一种气体由两种分子组成，其分子质量和粒子数密度分别为 M_1、M_2，N_1、N_2. 两种不同分子之间的碰撞截面为 $A|\boldsymbol{v}_{12}|$，其中 A 为常数，$|\boldsymbol{v}_{12}|$ 为相对速度的大小.

(1) 按所有不同种分子组成的分子对求和，求其平均质心运动动能；

(2) 在单位体积和单位时间内，不同种分子之间发生多少次碰撞？

解　按麦克斯韦分布

$$f\mathrm{d}\boldsymbol{v}=N\left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{M}{2kT}v^2}\mathrm{d}\boldsymbol{v}$$

$$(1)\ \varepsilon = \frac{1}{N_1N_2}\iint \frac{1}{2}(M_1+M_2)\cdot\left(\frac{M_1\boldsymbol{v}_1+M_2\boldsymbol{v}_2}{M_1+M_2}\right)^2 f_1f_2\mathrm{d}\boldsymbol{v}_1\mathrm{d}\boldsymbol{v}_2$$

其中$\boldsymbol{v}^2=\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v}$注意交叉项积分为零，得$\varepsilon=3kT/2$.

(2) 单位时间和单位体积内不同种分子的碰撞次数

$$J=\iint A\,|\boldsymbol{v}_{12}|\cdot|\boldsymbol{v}_{21}|f_1f_2\mathrm{d}\boldsymbol{v}_1\mathrm{d}\boldsymbol{v}_2 = A\iint(\boldsymbol{v}_1-\boldsymbol{v}_2)^2f_1f_2\mathrm{d}\boldsymbol{v}_1\mathrm{d}\boldsymbol{v}_2 = 3AN_1N_2kT\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)$$

二、气体输运

11.19 已知氩气和氦气的分子量分别为$m_A=40$和$m_{He}=4$，它们在标准状态下的粘度系数分别为$\eta_A=21.0\times10^{-6}\mathrm{kg\cdot s^{-1}\cdot m^{-1}}$和$\eta_{He}=18.8\times10^{-6}\mathrm{kg\cdot s^{-1}\cdot m^{-1}}$. 试求氩气和氦气在标准状态下的

(1) 平均自由程之比；

(2) 有效截面积之比；

(3) 导热系数之比；

(4) 扩散系数之比.

解 (1)已知气体的粘滞系数$\eta=\rho\bar{v}\bar{\lambda}/3$，式中，质量密度$\rho=nm$，$n$是粒子数密度，$m$是分子质量，分子平均速率$\bar{v}=\sqrt{8kT/\pi m}$，$\bar{\lambda}$是平均自由程. 因此氩气和氦气在标准状态下的平均自由程之比为

$$\frac{\bar{\lambda}_A}{\bar{\lambda}_{He}}=\left(\frac{m_{He}}{m_A}\right)^{1/2}\cdot\frac{\eta_A}{\eta_{He}}=0.353 \tag{1}$$

(2) 已知平均自由程$\bar{\lambda}=1/\sqrt{2}n\sigma$，因此氩气和氦气在标准状态下的有效截面积之比为

$$\frac{\sigma_A}{\sigma_{He}}=\frac{\bar{\lambda}_{He}}{\bar{\lambda}_A}=2.83 \tag{2}$$

(3) 已知导热系数$\kappa=c_v\eta$，式中c_v是单位质量物质的定容比热容，因此氩气和氦气在标准状态下的导热系数之比为

$$\frac{\kappa_A}{\kappa_{He}}=\frac{m_{He}}{m_A}\cdot\frac{\eta_A}{\eta_{He}}=0.112 \tag{3}$$

(4) 已知扩散系数$D=\eta/\rho$，因此氩气和氦气在标准状态下的扩散系数之比为

$$\frac{D_A}{D_{He}}=\frac{m_{He}}{m_A}\cdot\frac{\eta_A}{\eta_{He}}=0.112 \tag{4}$$

11.20 在刚球引力模型中，气体分子的有效直径σ与温度T的关系是$\sigma=\sigma_0\sqrt{1+C/T}$，式中$\sigma_0$和$C$均为常数. 证明：气体的粘滞系数$\eta=\eta_0(T/273)^{3/2}[(273+C)/(T+C)]$，$\eta_0$是温度为273K或0℃时的粘滞系数.

证 在刚球引力模型中，气体分子的有效直径σ与温度T的关系是

$$\sigma=\sigma_0\sqrt{1+C/T} \tag{1}$$

式中σ_0和C均为常数. 按照气体分子动理论，气体的粘滞系数

$$\eta = \frac{1}{3} mn\bar{\lambda}\,\bar{v} \tag{2}$$

式中，m 是分子质量，n 是分子数密度，$\bar{\lambda}=(\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 n)^{-1}$是气体分子的平均自用程，$\bar{v}=\sqrt{8kT/\pi m}$是分子的平均速率. 把这些量及气体分子的有效直径代入式(2)得

$$\eta = \frac{1}{3\sqrt{2}\,\pi\sigma_0^2(1+C/T)}\sqrt{\frac{8mkT}{\pi}} \tag{3}$$

由式(3)，温度为 273K 或 0℃时的粘滞系数是

$$\eta_0 = \frac{1}{3\sqrt{2}\,\pi\sigma_0^2(1+C/273)}\sqrt{\frac{8mk\times 273}{\pi}} \tag{4}$$

利用式(4)，则式(3)化为

$$\eta = \eta_0 \frac{1+C/273}{1+C/T}\sqrt{\frac{T}{273}} = \eta_0 \frac{273+C}{T+C}\left(\frac{T}{273}\right)^{3/2} \tag{5}$$

11.21　质量为 m、电荷量为 e 的带电粒子遵守麦克斯韦速度分布. 试用弛豫时间近似，证明该物质在弱电场下的电导率为 $\sigma=ne^2\bar{\tau}_0/m$，式中，$n$ 为粒子数密度，$\bar{\tau}_0$ 为平均弛豫时间.

解　弛豫时间近似下的玻尔兹曼输运方程为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{\boldsymbol{F}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} = -\frac{f-f_0}{\tau_0} \tag{1}$$

式中，τ_0 是弛豫时间，$f=f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)$是带电粒子的分布函数，一般而言，$f$ 是 r 的慢变函数；对于均匀弱电场，f 与 $\boldsymbol{r}$ 无关：$f=f(\boldsymbol{v},t)$；f_0 是麦克斯韦速度分布函数：

$$f_0 = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \tag{2}$$

式中，n 是粒子数密度. 设在 z 方向有一恒定且均匀的电场 E_z，则 $F=eE_z$. 这时，讨论稳态解，则式(1)化为

$$\frac{eE_z}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial v_z} = -\frac{f-f_0}{\tau_0} \tag{3}$$

在弱电场下，f 偏离 f_0 很小. 我们可令

$$f = f_0 + f_1 \tag{4}$$

式中，$f_1 \ll f_0$. 将式(4)代入式(3)，并且只保留一阶小量，可得

$$f_1 = -\frac{eE_z\tau_0}{m}\frac{\partial f_0}{\partial v_z} \tag{5}$$

因而，我们有

$$f = f_0 - \frac{eE_z\tau_0}{m}\frac{\partial f_0}{\partial v_z} \tag{6}$$

电流密度为

$$\begin{aligned} j_z &= e\int v_z f \mathrm{d}\boldsymbol{v} = e\int_{-\infty}^{\infty} v_z f(v_z)\mathrm{d}v_z \\ &= e\int_{-\infty}^{\infty} v_z f_0(v_z)\mathrm{d}v_z - e\int_{-\infty}^{\infty} v_z \frac{eE_z\tau_0}{m}\frac{\partial f_0}{\partial v_z}\mathrm{d}v_z = \frac{e^2}{m}n\bar{\tau}_0 E_z \end{aligned} \tag{7}$$

式中，$\bar{\tau}_0$ 为平均弛豫时间. 一般而言，τ_0 是 v_z 的慢变函数. 因为我们只关注一阶小量，在积分时，我们用 $\bar{\tau}_0$ 代替了 τ_0. 由式(7)可得，电导率 $\sigma=j_z/E_z$ 为

$$\sigma = \frac{e^2}{m}n\bar{\tau}_0 \tag{8}$$

11.22 在粘滞系数 $\eta=180\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$，温度为 27℃的气体中，有一个半径 $R=0.0001$ cm 的油滴. 试求在 10 s 钟后，油滴位移量的方均根值. 忽略重力效应.

解 在一维空间中，粒子的运动方程为

$$M\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = -\gamma\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + F(t) \tag{1}$$

式中，$\gamma=6\pi\eta R$(斯托克定律)，η 是粘滞系数，R 是油滴的半径，$F(t)$ 是分子碰撞所产生的涨落力. $F(t)$ 的平均值为零：$\overline{F(t)}=0$. 我们可把式(1)改写为

$$\frac{M}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}x^2 + \frac{\gamma}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}x^2 - M\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}x\right)^2 = xF(t) \tag{2}$$

因为 x 与 $F(t)$ 不相关，所以对大量油滴取平均(系综平均)，我们可得$\overline{xF(t)}=\bar{x}\cdot\overline{F(t)}=0$. 并且，我们还有$\overline{M(\mathrm{d}x/\mathrm{d}t)^2}=kT$. 这样，对式(2)取平均，有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}x^2} + \frac{\gamma}{M}\overline{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}x^2} - \frac{2kT}{M} = 0 \tag{3}$$

由式(3)，我们可得

$$\overline{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}x^2} = \frac{2kT}{\gamma} + C\exp\left(-\frac{\gamma}{M}t\right) \tag{4}$$

式中，C 是一个积分常数. 忽略式(4)中的暂态项，我们可得

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{\gamma}t = \frac{kT}{3\pi R\eta}t \tag{5}$$

因为气体各向同性，所以$\overline{x^2}=\overline{y^2}=\overline{z^2}$. 因此，位移平方的平均值$\overline{r^2}=\overline{x^2+y^2+z^2}=\overline{x^2}+\overline{y^2}+\overline{z^2}=3\,\overline{x^2}$. 这样，利用式(5)，我们可得油滴位移量的平方平均值为

$$\overline{r^2} = \frac{kT}{\pi R\eta}t \tag{6}$$

把 $T=300$ K，$t=10$ s，$\eta=180\times10^{-6}$Pa 及 $R=10^{-4}$cm 代入式(6)，我们可得油滴位移量的方均根值为

$$\sqrt{\overline{r^2}} = 2.7\times10^{-3}\text{cm} \tag{7}$$

11.23 半径为 R 的圆盘以恒定速度$\boldsymbol{v}$ 在稀薄气体中运动. 圆盘的运动方向与盘面垂直. 气体的温度为 T，分子数密度为 n. 试求盘所受到的阻力. 假定盘比分子大，但比分子平均自由程小，盘速比分子平均速度小，气体分子与圆盘弹性碰撞.

解 我们先导出严格结果. 假定圆盘的速度$\boldsymbol{v}=v_0\hat{x}$，式中 $\hat{x}$ 为单位矢量. 按照麦克斯韦速度分布律，在温度为 T 的热平衡气体中，速度为 v_x 的分子数密度是

$$\rho(v_x) = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \tag{1}$$

式中，n 为气体分子数密度，m 是分子质量. 考查在盘后面的一个速度为 v_x 的分子. 如果它相对于圆盘的速度 $v_{\text{rel}}=v_x-v_0$ 是正的，它将与圆盘碰撞. 因为碰撞是弹性的，分子在碰

撞后的相对速度是 $v'_{rel}=-v_{rel}$. 因为圆盘比分子大，并且我们假定分子质量 m 远远小于圆盘的质量，则分子速度的改变量为 $\Delta v=-2v_{rel}=-2(v_x-v_0)$. 注意，与圆盘碰撞后的分子不再与其他气体分子处于热平衡. 因而，我们得到的最终结果将依赖于分子的平均自由程远远大于圆盘的大小这一假定. 这一假定使得碰撞圆盘的分子都处在热平衡状态. 在分子与圆盘的一次碰撞中，圆盘得到的冲量为 $2m(v_x-v_0)$. 在单位时间内，与盘碰撞的速度为 v_x 的分子数是

$$N(v_x)=\pi R^2\rho(v_x)(v_x-v_0) \tag{2}$$

由于分子与圆盘背面碰撞，在单位时间内所产生的总冲量为

$$I_1=\int_{v_0}^{\infty}\mathrm{d}v_x 2\pi mR^2\rho(v_x)(v_x-v_0)^2 \tag{3}$$

现在，我们考查圆盘前面的情况. 在这个区域内，速度 $v_x<v_0$ 的分子将与圆盘碰撞. 一次碰撞给圆盘的冲量是 $-2m(v_0-v_x)$. 这种碰撞使圆盘在单位时间得到的总冲量是

$$I_2=-\int_{-\infty}^{v_0}\mathrm{d}v_x 2\pi mR^2\rho(v_x)(v_0-v_x)^2 \tag{4}$$

因此，圆盘在单位时间得到的净冲量，即施加在圆盘上的净力 $F=I_1+I_2$ 是

$$F=-2\pi mR^2\left[\int_{-\infty}^{v_0}\mathrm{d}v_x\rho(v_x)(v_0-v_x)^2-\int_{v_0}^{\infty}\mathrm{d}v_x\rho(v_x)(v_0-v_x)^2\right] \tag{5}$$

在第一个积分中取 $u=-v_x$，在第二个积分中取 $u=v_x$，并注意到 $\rho(u)=\rho(-u)$，可把式(5)改写为

$$F=-2\pi mR^2\left\{\int_{-v_0}^{v_0}\mathrm{d}u\rho(u)(v_0+u)^2+\int_{v_0}^{\infty}\mathrm{d}u\rho(u)[(v_0+u)^2-(v_0-u)^2]\right\} \tag{6}$$

按能量均分定理，可有 $m\overline{v^2}=kT$. 这样，利用圆盘速度 v_0 远远小于分子平均速度 $\bar{v}$，应有

$$\exp\left(-\frac{mv_0^2}{2kT}\right)\approx\exp\left(-\frac{v_0^2}{2\overline{v^2}}\right)\approx 1 \tag{7}$$

因此，在第一个积分的积分范围内，我们可取

$$\rho(u)\approx\rho(0)=n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \tag{8}$$

因为 $(v_0+u)^2-(v_0-u)^2=4v_0u$，我们能精确计算第二个积分. 由式(6)，我们有

$$\begin{aligned}F&=-2\pi mR^2n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\left[\int_{-v_0}^{v_0}(v_0+u)^2\mathrm{d}u+\int_{v_0}^{\infty}4v_0u\exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right)\mathrm{d}u\right]\\&=-2\pi mR^2n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\left[\frac{8v_0^3}{3}+\frac{4kT}{m}v_0\exp\left(-\frac{mv_0^2}{2kT}\right)\right]\end{aligned} \tag{9}$$

因为 $v_0\ll v$，因而 $mv_0^2\ll kT$. 在式(9)中，我们能展开指数函数，得到最终的结果

$$\begin{aligned}F&=-2\pi mR^2n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\left[\frac{4kT}{m}v_0\left(1-\frac{mv_0^2}{2kT}+\cdots\right)+\frac{8}{3}v_0^3\right]\\&=-4(2\pi mkT)^{1/2}nR^2v_0\left[1+\frac{mv_0^2}{6kT}+\cdots\right]\end{aligned} \tag{10}$$

现在，我们讲一个近似方法，所得结果与式(10)中的首项只相差一个数值因子. 我们假定所有分子都以分子的平均速率 $\bar{v}$ 运动. 在与圆盘碰撞后，盘前面的分子具有速度 $\bar{v}+v_0$，盘后面的分子具有速度 $\bar{v}-v_0$. 因此，分子得到的平均动能为

$$\Delta E_k = \frac{1}{2}m\left\{\frac{1}{2}[(\bar{v}+v_0)^2+(\bar{v}-v_0)^2]-\bar{v}^2\right\} = \frac{1}{2}mv_0^2 \tag{11}$$

因为 $v_0 \ll \bar{v}$，在时间 t 内，与盘碰撞的分子数为 $n\pi R^2\bar{v}t$. 在这个时间内，圆盘传给气体的动能 $\frac{1}{2}mv_0^2 n\pi R^2\bar{v}t$ 等于阻力 F 做的功. 因而，我们有

$$Fv_0 t = \frac{1}{2}mv_0^2 n\pi R^2\bar{v}t \tag{12}$$

把气体分子的平均速率 $\bar{v}=(8kT/\pi m)^{1/2}$ 代入式(12)，我们得到

$$F = (2\pi mkT)^{1/2} nR^2 v_0 \tag{13}$$

式(13)的右端与式(10)右端的首现只差一个数值因子 4.

11.24　证明：若把一个宏观小的物体放入一温度为 T 的流体中，由于流体分子的碰撞，此小物体将做随机运动，它沿任意方向位移的平方平均满足

$$\overline{(\Delta x)^2} = Tt/\lambda$$

其中，t 为历经的时间，λ 为一个与流体的黏度成正比的常数.

解　由于流体分子的热运动，小物体被流体分子所碰撞，它所受到的力可归结为阻尼力：$-\gamma v$（γ 为黏度）和随机力 $f(t)$，$\overline{f(t)}=0$，$\overline{f(t)f(t')}=a\delta(t-t')$，$a$ 待定. 此时，小物体的运动方程为

$$m\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = -\gamma v + f(t)$$

设 $v(0)=0$，则

$$v(t) = \int_0^t \mathrm{d}s\,\mathrm{e}^{-(t-s)\beta}F(s)$$

其中，$t>0$，$\beta=\gamma/m$，$F(t)=f(t)/m$，故

$$\begin{aligned}\overline{v(t)v(t')} &= \int_0^t \mathrm{d}s\int_0^{t'}\mathrm{d}s'\,\mathrm{e}^{-(t-s)\beta-(t'-s')\beta}\,\overline{F(s)F(s')} = \frac{a}{m^2}\int_0^t \mathrm{d}s\int_0^{t'}\mathrm{d}s'\,\mathrm{e}^{-(t+t')\beta+(s+s')\beta}\delta(s-s') \\ &= \frac{a}{m^2}\mathrm{e}^{-(t+t')\beta}\int_0^t \mathrm{d}s\int_0^{t'}\mathrm{d}s'\,\mathrm{e}^{2\beta s}\delta(s-s') = \frac{a}{m^2}\mathrm{e}^{-(t+t')\beta}\int_0^t \mathrm{d}s\,\mathrm{e}^{2\beta s}\theta(s)\theta(t'-s) \\ &= \frac{a}{m^2}\mathrm{e}^{-(t+t')\beta}\frac{1}{2\beta}\exp[2\beta\min(t,t')] = \frac{a}{2\beta m^2}\exp(-\beta|t-t'|)\end{aligned}$$

其中，$\theta(x)=\begin{cases}1, & x>0\\ 0, & x<0\end{cases}$

热平衡时应有 $\langle v^2(t)\rangle = \frac{kT}{m}$，所以

$$a = 2\beta mkT = 2\gamma kT$$

又

$$\Delta x = x(t) - x(0) = \int_0^t v(s)\mathrm{d}s$$

所以

$$\begin{aligned}\overline{(\Delta x)^2} &= \int_0^t \mathrm{d}s\int_0^{t}\mathrm{d}s'\,\overline{v(s)v(s')} = \frac{kT}{m}\int_0^t \mathrm{d}s\int_0^s \mathrm{d}s'\exp[-\gamma(s-s')/m] \\ &= \frac{kT}{m}\cdot 2\left[\frac{m}{\gamma}t - \frac{m^2}{\gamma^2}(1-\mathrm{e}^{-\gamma t/m})\right]\xrightarrow[t\to\infty]{} \frac{2kT}{\gamma}t = \frac{Tt}{\lambda}\end{aligned}$$

故

$$\lambda=\gamma/2k\propto\gamma$$

11.25　(1) 从最简单的分子动理论出发,推导气体扩散系数 D 的近似表达式;

(2) 以你所知的数据估计标准状况下空气的 D.

解　(1) 取 $z=z_0$ 处面积元 dS,它将气体分为 A、B 两部分. 图 11.3. 在任一体积内的所有分子中平行于 z 轴向上或向下运动的粒子只占其中的 $\frac{1}{6}$. 由此可确定,在时间 dt 内通过 dS 面元沿 z 轴正向输运的气体质量为

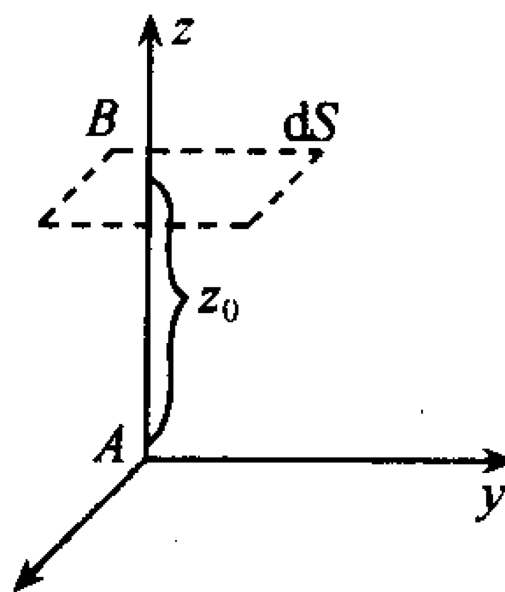


图 11.3

$$\mathrm{d}M=m\left(\frac{1}{6}n_A\bar{v}\mathrm{d}S\mathrm{d}t-\frac{1}{6}n_B\bar{v}\mathrm{d}S\mathrm{d}t\right)=\frac{1}{6}\bar{v}\mathrm{d}S\mathrm{d}t(\rho_A-\rho_B)$$

$$=-\frac{1}{6}\bar{v}\mathrm{d}S\mathrm{d}t\cdot 2\bar{\lambda}\left(\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}=-\frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}\left(\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}\mathrm{d}S\mathrm{d}t$$

根据扩散系数的定义,得

$$D=\frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}$$

其中 $\bar{v}$ 为气体粒子的平均速率,$\bar{\lambda}$ 为平均自由程.

(2) 在标准情况下,空气的平均速率为

$$\bar{v}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}\approx 448\mathrm{m/s}$$

平均自由程为

$$\bar{\lambda}\approx 6.9\times 10^{-8}\mathrm{m}$$

因此扩散系数为

$$D=\frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}\approx 3.1\times 10^{-5}\mathrm{m^2/s}$$

11.26　(1)证明压强与黏度之比近似等于气体分子在单位时间内的碰撞次数;

(2) 由此计算在标准状态下单位时间内的碰撞次数. 标准状态下的黏度为 1.8×10^{-4} CGS 单位.

解　(1) 黏度 $\eta=\frac{n}{3}m\bar{v}\bar{\lambda}$,其中 n 为粒子数密度,m 为分子质量,$\bar{v}$ 为平均速率,$\bar{\lambda}$ 为平均自由程. 压强为

$$p=nkT$$

因此

$$\frac{p}{\eta}=\frac{3kT}{m\bar{v}\bar{\lambda}}$$

根据公式 $\overline{v^2}=\frac{3kT}{m}$,并忽略平均速率与方均根速率之差别,得到

$$\frac{p}{\eta}=\frac{\overline{v^2}}{\bar{v}\bar{\lambda}}\approx\frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}}=z$$

z 是碰撞频率.

(2) 标准状况的压强 $p=1.013\times10^6\text{dyn/cm}^2$. 因此，单位时间内的碰撞次数为

$$z=\frac{p}{\eta}=\frac{1.013\times10^6}{1.8\times10^{-4}}=5.63\times10^9/\text{s}$$

11.27 (1)一足够稀薄的氦气，它的输运系数决定于原子间的二体碰撞，试推导此气体热导率的表达式；

(2) 估计在室温下气体^{3}He 的热导率和气体^{4}He 的热导率之比值；

(3) 在温度靠近 2K 处，此比值会出现异样吗？

解 (1) 设与 z 轴垂直，在 $z=z_0$ 处的面积元 dS 将气体分为 A、B 两部分. A 部分及 B 部分的温度分别为 T_A 和 T_B. 在温度差不太大的情况下，我们可以近似认为 $n_A\bar{v}_A=n_B\bar{v}_B=n\bar{v}$. 因此，在时间 dt 内通过 dS 面，A、B 两部分交换的分子对数为$\frac{1}{6}n\bar{v}dSdt$. 根据能量均分定理，A 部分的平均动能为$\frac{l}{2}kT_A$，B 部分的平均动能为$\frac{l}{2}kT_B$(l 为粒子自由度数目). 因此，在时间 dt 内通过 dS 面输运的总能量，即沿 z 轴正方向传递的热量为

$$dQ=\frac{1}{6}n\bar{v}dSdt\ \frac{l}{2}k(T_A-T_B)$$

用温度梯度来表示温度差，则有

$$T_A-T_B=-2\bar{\lambda}\left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0}$$

因此

$$dQ=-\frac{1}{3}n\bar{v}\bar{\lambda}\ \frac{l}{2}k\left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0}dSdt$$

即热导率

$$\kappa=\frac{1}{3}n\bar{v}\bar{\lambda}\ \frac{l}{2}k=\frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}c_v$$

其中 c_v 为定容比热容.

(2) 由于 $\rho\bar{\lambda}\propto m/d^2$，$\bar{V}\propto m^{-1/2}$，$c_v\propto\frac{1}{m}$，故热导率 $\kappa\propto m^{-1/2}d^{-2}$，其中，$d$ 为原子直径，对于^{3}He 及^{4}He，可看作 d 相同. 因此，

$$\frac{\kappa_3}{\kappa_4}=\left(\frac{m_3}{m_4}\right)^{-1/2}=\left(\frac{3}{4}\right)^{-1/2}\approx1.15$$

(3)当温度靠近 2K 时，^{3}He 处于液相，^{4}He 处于超流相，上述二体碰撞图像不再适用，热导率的比值将出现突变.

11.28 在房中用作绝热的闭合性泡沫材料是这样制备的：小泡内初始填充分子量为 60 的多原子分子气体. 若干年后，气体扩散到泡外，并被干燥的空气(平均分子量≈30)代替. 假设绝热特性主要由气体的热传导性决定. 讨论影响气体热传导性的各种因素，对每一种因素作出论证，它使绝热性能增大还是减小. 什么是影响绝热性能的最主要因素？

解 热导率 $\kappa\approx\lambda\bar{v}nc_v$，其中 λ 为自由程，$\bar{v}$ 为平均速率，n 为分子数密度，c_v 为分子比热容. $\bar{v}$ 大，则分子扩散速度快；比热大，则交换一对分子伴随的热量交换多；在一定的温度梯度下，自由程 λ 长，则高温处分子向低温处运动的过程中热量损失小，因此分子交换

伴随更多的热量交换. $\bar{v}\propto\sqrt{T/A}$, $n\lambda\approx1/\sigma$,其中 A 为分子量,σ 为分子的截面,$\sigma\propto A^{2/3}$. 因此,$\kappa\propto A^{-2/3}$. $\sqrt{T/A}=A^{-7/6}\sqrt{T}$,可见主要因素是分子量 A. 当多原子分子气体被干燥空气取代时,材料的绝热性能降低.

11.29　热水瓶(图 11.4). (1)阐明理想气体的热传导性在固定温度下如何依赖于它的密度;

(2) 热水瓶由两个同轴玻璃容器构成,中介空间填充低密度的空气. 尽管真空不完善,为什么还可起到绝热容器的作用?

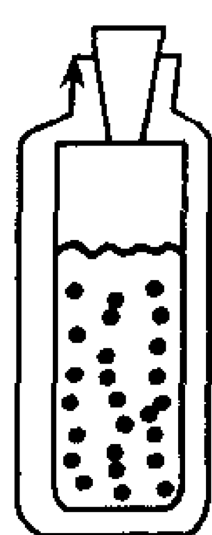


图 11.4

解　(1) 理想气体的热量的传递是通过分子不断碰撞,由高能量分子向低能量分子传递的. 温度固定的理想气体,其分子平均速率 $\bar{v}$ 一定. 因此气体密度越大,分子间的距离越小,分子碰撞越频繁,故能量传递就越快. 反之,密度越小,热传导性越差.

(2) 填充的空气密度很小(近似真空),可看成理想气体. 低密度的结果是填充气的热传导性很差. 内部热水分子的能量传给热水瓶内壁,但填充气阻碍了热量进一步向外传递. 因此,热水瓶起到了绝热作用.

11.30　画出一绝缘固体的热导率随温度变化的草图. 简述并定量推导两极限温度时的简单温度关系.

解　如图 11.5 所示. 热导率 $\kappa=\frac{1}{3}cv_s\lambda$,其中,$c$ 为比热容,v_s 为声速,λ 为声子的平均自由程.

(1) 低温 T,比热容 $c\propto T^3$. 由于 v_s 及 λ 为常数,因此 $\kappa\propto T^3$.

(2) 高温 T,从杜隆－柏蒂定律或能量均分定律得到 $c=$常数,v_s 为常数,$\lambda\propto\frac{1}{T}$,因而 $\kappa\propto\frac{1}{T}$.

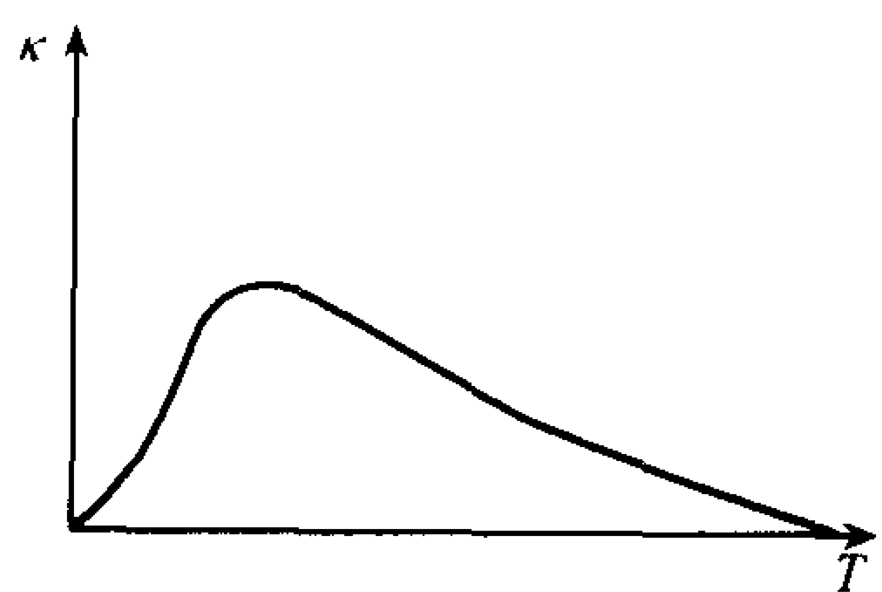


图 11.5

11.31　用比热容、元激发或粒子速度、平均自由程及温度梯度表示平衡热流方程(3 分量形式). 讨论金属热导中的量子力学和量子统计现象.

解　热流方程 $j=-\kappa\Delta T$,其中热导率 $\kappa=\frac{1}{3}c_v\bar{v}l$,$c_v$ 为比热容,$\bar{v}$ 为粒子平均速度,l 为平均自由程. 这里实际上已假设电子传导比晶格传导大得多(在室温情况下是正确的).

晶格对电子有吸引作用,作用势在金属内部均匀,在金属外部为 0,故可以认为价电子占有势阱内部的能级. 占据能级 ε 的概率为费米分布,

$$f(\varepsilon)=\{\exp[(\varepsilon-\varepsilon_F)/kT]+1\}^{-1}$$

金属的费米能 ε_F 一般较大(eV 数量级),$kT\approx\frac{1}{40}$eV(室温),所以通常的温升对电子分布的影响很小. 一般温度下,电子传导主要来自具有较大能量的电子(即费米面上的电子),它们仅占电子总数的 kT/ε_F,故应取粒子的平均速率 $\bar{v}$ 为费米速度 v_F,

$$\bar{v}=v_F=(2\varepsilon_F/m_e)^{1/2}$$

这样，平均自由程 $l=v_F\tau$，τ 为电子的弛豫时间．与经典统计不同，温度的上升只影响费米能级上的电子，按强简并近似，比热容为

$$c_v = \frac{\pi^2}{2}nk\left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)$$

其中 n 为电子数密度．因此，热导率 $\kappa=\pi^2nk^2T\tau/3m_e$．这个式子与碱金属的实验值符合得很好．

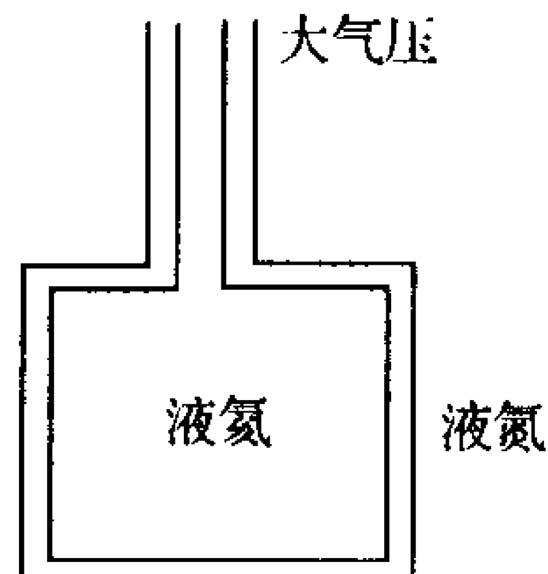


图 11.6

11.32　容器内充有 1000cm^3、温度为 4.2K 的液氦，容器器壁面积 $A=600\text{cm}^2$，周围是温度为 77K 的液氮（图 11.6）．容器的真空层厚度为 0.5cm，其中有压力为 $10\mu\text{mHg}$ 的氮（气态）．估算一下，容器中的液氦完全逸出所需的时间（作为粗略的近似，你可以假定真空夹层有恒定的温度差，而用平均温度来估算热传导）．

解　液氦吸热后，经过汽化相变，然后膨胀逸出．近似地，认为汽化潜热和膨胀功是同一个数量级的，即认为相变曲线 $\frac{dp}{dT}\approx\frac{p}{T}$．于是逸出所需要的热量为

$$Q \approx pV = mRT$$

m 为摩尔数．估计 m 和同体积水的摩尔数相当，即

$$m \approx \frac{1000\times1}{18} = 56(\text{mol})$$

故

$$Q\approx56\times8.3\times4.2\approx2\times10^3(\text{J})$$

考虑传热，由于真空层中分子平均自由程

$$l = \frac{1}{n\sigma} = \frac{k\overline{T}}{p\sigma} \approx 1\text{m} \gg 0.5\text{cm}$$

式中，n 为分子数密度，σ 是分子碰撞截面积．故传热为

$$q \approx A\cdot(n\cdot\bar{v})\cdot(k\Delta T) \approx 30\text{J/s}$$

于是逸出时间

$$t = \frac{Q}{q} \approx 10^2\text{s}$$

11.33　简单气体的输运性质．相互碰撞的硬球系统，作为原子气体的简单模型，可估算原子气体的许多性质．本题目的是推导出定性描述各种现象的系数的近似表达式．用以下各量表示所求得的各种系数：玻尔兹曼常数 k、温度 T、原子半径 R、原子质量 m、每克物质热容量 c 和质量密度 ρ．

(1) 导出热传导系数 $\kappa(\text{g}\cdot\text{cm}/(\text{s}^3\cdot\text{K}))$，它出现于热流和温度梯度的关系中；

(2) 导出黏度 $\eta(\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}))$，它出现于单位面积上的切向力与速度梯度的关系中；

(3) 导出扩散系数 $D(\text{cm}^2/\text{s})$，它代表了包含两种气体的系统的特性，将某种气体的密度随时间的变化率与其密度的不匀均性相联系，可忽略量级为 1 的系数．

解　平均自由程 $\lambda\approx m/R^2\rho$，平均速率 $\bar{v}\approx(kT/m)^{1/2}$．

(1) 假设体系沿 x 方向温度不均匀，即 $\frac{\partial}{\partial x}T\neq0$．气体分子各方向运动的概率均等，故

通过与 x 方向垂直的截面交换一对分子所流过的净热能

$$q \approx mcT - mc\left(T + \lambda \frac{\partial}{\partial x}T\right) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}mc$$

单位时间通过单位面积交换的分子对数为 $\bar{v}\rho/m$，因此净热流 $J_x \approx -\bar{v}\rho c\lambda \frac{\partial}{\partial x}T$，故

$$\kappa \approx \lambda\bar{v}\rho c \approx \frac{c}{R^2}(mkT)^{1/2}$$

(2)设平均速度 y 分量 v_y 沿 x 方向变化. 单位时间内，通过与 x 方向垂直的单位面积交换一对分子时，v_y 沿 x 方向的改变约为 $-\lambda \frac{\partial}{\partial x}v_y(x)$，相应的单位面积上的切向力，

$$F_y \approx -m\left[\lambda \frac{\partial}{\partial x}v_y(x)\right]\left(\bar{v}\frac{\rho}{m}\right)$$

故黏度系数

$$\eta \approx \lambda\bar{v}\rho \approx \frac{(mkT)^{1/2}}{\pi R^2}$$

(3) 设质量密度 $\rho(z)$ 沿 z 方向非均匀，z 方向的质量流

$$J_z \approx \rho\bar{v} - \left(\rho + \lambda \frac{\partial}{\partial z}\rho\right)\bar{v} \approx -\lambda\bar{v}\frac{\partial}{\partial z}\rho(z)$$

故

$$D \approx \lambda\bar{v} \approx (mkT)^{1/2}/R^2\rho$$

11.34　在分子动理论的基础上，估计气体热传导系数的数量级. 用温度 T、密度 ρ、分子质量 M、定容比热容 c_v 表示之. 碰撞截面，平均自由程也要自行估计. 你可以把讨论限制在室温和大气压的条件下，不用考虑对流换热.

解　单位时间通过单位面积交换的粒子数为 $\frac{1}{6}n\bar{v}$，这些分子在自由程 l 的尺度上交换能量，

$$q = \frac{1}{6}n\bar{v}c_v\Delta T$$

式中，n 为分子数密度，$\bar{v}$ 为平均速率，c_v 为分子定容比热容. 又 $q=\kappa\Delta T/\Delta x$. 取 $\Delta x = 2l = 2/n\sigma$，$l$ 为平均自由程，σ 为分子散射截面积. 这样，导热系数

$$\kappa = \frac{c_v}{3\sigma}\sqrt{\frac{8kT}{\pi M}}$$

以空气为例，$M=29\times1.67\times10^{-27}\text{kg}$，$\sigma=10^{-19}\text{m}^2$，$c_v=2.5\times1.38\times10^{-23}\text{J/K}$，$T=300\text{K}$，代入得 $\kappa=0.054\text{J/(s·K·m)}$.

11.35　在气体中传播的声波会引起温度的周期性变化(图 11.7). 热导的作用会消去这种变化，但通常认为波动是绝热的，即热导十分缓慢，按气体分子的动理论，热导系数

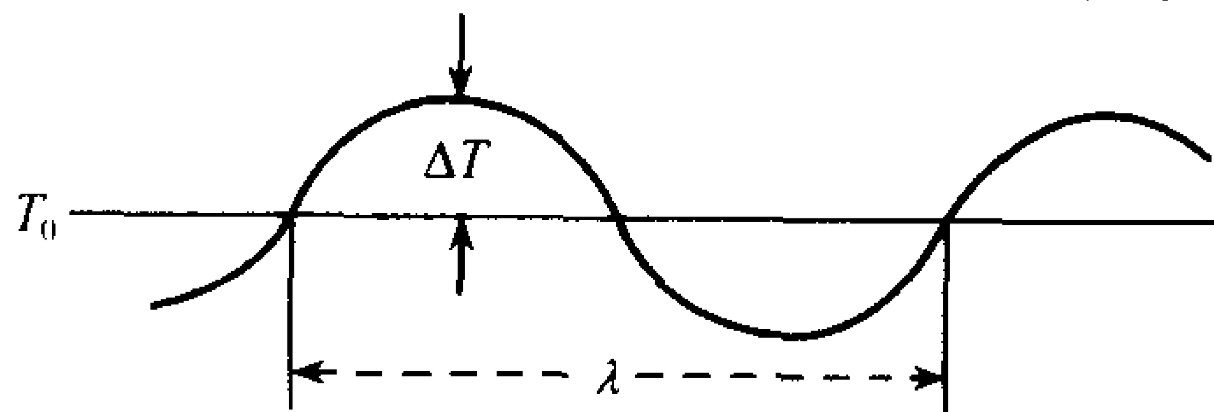


图 11.7

$\kappa\approx c_v\bar{v}l$，$c_v$ 为单位体积内的比热容，$\bar{v}$ 为平均热速度，而 l 为平均自由程. 在波长 λ 上温度改变量 ΔT 的多大部分被传导掉？λ 的什么条件使热导失去影响？

解 在 x 处的温度可写为

$$T = T_0 + \Delta T\cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda} + \varphi_0\right)$$

则由热导的作用而使温度的改变量为

$$\delta T = -2l\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right) = \frac{4\pi l}{\lambda}\Delta T\sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda} + \varphi_0\right)$$

因此

$$\frac{\delta T}{\Delta T} = \frac{4\pi l}{\lambda}\sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda} + \varphi_0\right)$$

此即为 ΔT 中被热传导掉的那部分. 热导失去影响的条件是 $\frac{\delta T}{\Delta T}\ll 1$. 即要求 $\lambda\gg l$.

11.36 在分子动理论基础上，定量地讨论在给定温度下经典气体的粘滞系数和压力无关.

解 考虑沿 x 方向的流动，速度 v_x 在 y 方向存在梯度，l 为分子平均自由程. 单位时间，通过单位面积交换的粒子数为 $\frac{1}{4}n\bar{v}$，交换动量为 $\frac{1}{4}nm\bar{v}\Delta v_x$. 动量交换只在 l 尺度上进行取 $\Delta y = l$，黏滞应力

$$f = \frac{1}{4}nm\bar{v}\Delta v_x = \frac{1}{4}nm\bar{v}l\left(\frac{\Delta v_x}{\Delta y}\right)$$

故粘滞系数为

$$\eta = \frac{1}{4}nm\bar{v}l = \frac{m}{4\sigma}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

其中，σ 为分子碰撞截面，故 η 与压力无关.

11.37 考虑一稀薄气体，其分子质量为 m，平均速率为 $\bar{v}$，x 方向的平均速度为 u_x，且随着 z 单调增加，即 $u_x = u_x(z)$，$|u_x|\ll\bar{v}$，u_x 的各阶导数很小. n 为分子数密度，l 为分子平均自由程，$l\gg d$，$l\ll L$，d 为分子直径，L 为管道尺寸.

(1) 利用所给各量，求粘滞系数的近似表达式；

(2) 如果分子之间的碰撞被当作刚球碰撞，η 对温度依赖关系如何？对压力如何？用麦克斯韦分布；

(3) 如果分子碰撞的散射截面 $\sigma\propto E_{\mathrm{cm}}^2$，$E_{\mathrm{cm}}$ 为碰撞粒子对的质心能量，η 对温度依赖关系又如何？用麦克斯韦分布；

(4) 估计室温和大气压下空气的 η，说明你所用的假设.

解 (1) 单位时间通过单位面积交换的粒子数为 $n\bar{v}/4$. 这些粒子平均飞行距离 l 后交换动量，于是粘滞力和粘滞系数分别为

$$f = \frac{1}{4}n\bar{v}ml\,\frac{\partial u_x}{\partial z}$$

$$\eta = \frac{1}{4}m\bar{v}nl$$

(2)因为 $l=\frac{1}{n\sigma}$,所以 $\eta=\frac{1}{4}m\bar{v}\ \frac{1}{\sigma}$. 刚球模型下,$\sigma=$常数,$\bar{v}\propto\sqrt{T}$,于是 $\eta\propto\sqrt{T}$ 而与压力无关.

(3) 如果 $\sigma\propto E_{\mathrm{cm}}^2\propto T^2$,则 $\eta\propto T^{-3/2}$,与压力无关.

(4) 室温下,空气分子量以 30 近似,$\bar{v}$ 以声速近似,$\sigma\approx10^{-20}\mathrm{m}^2$,则 $\eta\approx1.3\times10^{-6}\mathrm{kg/(m\cdot s)}$.

11.38 电导率. 导出简并电子气的电导率 σ 的近似表达式,电子气的粒子数密度为 n 电子/cm³. 用电子的有效碰撞时间 τ 表示.

解 简并电子气体的速度在费米面内均匀,电子在任何方向上净流量为零. 在外电场 E_z 作用下,电子整体沿 z 方向运动,形成电流. 设 m 和 e 分别为电子质量与电子电量,τ 为有效碰撞时间,则

$$E_z e = m\frac{\mathrm{d}v_z}{\mathrm{d}t},\qquad \Delta v_z\approx\tau\frac{\mathrm{d}v_z}{\mathrm{d}t}$$

电流密度

$$j_z = en\Delta v_z\approx\frac{e^2n\tau}{m}E_z$$

与电流密度和电导率的关系比较,可知电导率为

$$\sigma=\frac{e^2n\tau}{m}$$

11.39 容器 V 中的一个带电粒子体系,置于沿 z 方向的恒定电场 E 中,在温度 T 时处于热平衡.

(1) 令 $n(z)$ 为高度 z 处粒子的密度,用平衡统计力学求 $\mathrm{d}n/\mathrm{d}z$ 与 $n(z)$ 的比例常数;

(2) 假定此系统的扩散系数为 D. 由 D 的定义并用(1)中结果求扩散通量 J_D;

(3) 假定与粒子漂移速度有关的迁移率为 μ. 试由迁移率求迁移通量 J_μ;

(4) 达到平衡时,总通量为零,由此建立爱因斯坦关系

$$\mu=\frac{e}{k}\frac{D}{T}$$

解 (1) 设粒子的电荷为 e,它在电场 E 中的势能为

$$\phi=-eEz$$

因此平衡时粒子浓度的分布为

$$n(z)=n_0\mathrm{e}^{eEz/kT}$$

其中 n_0 为 $z=0$ 处的粒子浓度. 因此有

$$\frac{\mathrm{d}n(z)}{\mathrm{d}z}=\frac{eE}{kT}n(z)$$

$\frac{\mathrm{d}n(z)}{\mathrm{d}z}$ 与 $n(z)$间的比例常数为$\frac{eE}{kT}$.

(2) 根据定义

$$J_D=-D\frac{\mathrm{d}n(z)}{\mathrm{d}z}=-D\frac{eE}{kT}n(z)=-D\frac{eE}{kT}n_0\exp(eEz/kT)$$

(3)在外电场 E 的作用下,漂移速度 $\bar{v}=\mu E$,μ 为迁移率. 带电粒子在电场正方向的漂

移通量为

$$J_\mu = n(z)\bar{v} = n(z)\mu E = \mu E n_0 \exp(eEz/kT)$$

(4) 平衡时总通量为零，即 $J_D+J_\mu=0$，故迁移率 $\mu=\frac{eD}{kT}$.

11.40 简并电子体系在密度梯度和电场的共同影响下，在一个很低的温度达到热平衡.

(1) 化学势 μ 怎样与这个体系的费米能 E_F 和静电势 $\phi(x)$ 相联系？

(2) E_F 如何依赖于电子密度 n？

(3) 由热平衡下 μ 的条件及(1)、(2)中的考虑，推导出这个体系电导率 σ、扩散系数 D 和费米面上的态密度的关系.

解 (1) 由分布 $n_\varepsilon=\{e^{[\varepsilon-\mu-e\phi(x)]/kT}+1\}^{-1}$，可知有 $E_F=\mu+e\phi(x)$.

(2) 由

$$N=2\cdot\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\cdot\frac{4}{3}\pi p_F^3=2\cdot\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\cdot\frac{4}{3}\pi(2mE_F)^{3/2}$$

可得费米能为

$$E_F=(3\pi^2)^{2/3}\hbar^2 n^{2/3}/2m$$

(3) 电场产生的电流密度为

$$j=\sigma E=-\sigma\nabla\phi(x)$$

扩散电流密度 $J=-D\nabla\rho$. 在平衡时，$j/e=-J/m$，即

$$\frac{\sigma}{e}\nabla\phi(x)=\frac{-D}{m}\nabla\rho=-D\nabla n$$

费米面上的态密度为

$$N_F=\frac{d}{dE_F}N=\frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3}(2m)^{3/2}E_F^{1/2}$$

平衡时电化学势 $\tilde{\mu}\equiv\mu+e\phi(x)$ 不随位置 x 改变，因而

$$\nabla\tilde{\mu}=\nabla\mu+e\nabla\phi(x)=0$$

或

$$e\nabla\phi(x)+\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T\nabla n=0$$

因此，扩散系数

$$D=\frac{\sigma}{e^2}\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T\approx\frac{\sigma}{e^2}\frac{\partial E_F}{\partial n}=\frac{2\sigma}{3e^2 n}E_F=\frac{2\sigma}{3e^2 n}\left[\frac{(2\pi\hbar)^2}{4\pi(2m)^{3/2}}\frac{N_F}{V}\right]^2$$

11.41 考虑一个无相互作用的非相对论电子气体.

(1) 求下述情况下的态密度 $N(E)$(E 为能量)：(i)粒子被限制在一条长为 L 的直线段上运动；(ii)粒子被限制在面积为 A 的平面区域中运动；(iii)粒子被限制在体积为 V 的三维空间中运动；

(2) 在金属中，当 $T\ll T_F$ 时，电子气体被声子和杂质散射从而使电导率有限. 此时电导率 σ 可写为

$$\sigma=e^2DN(E_F)$$

其中 e 为电子电荷，D 为电子的扩散率，$D\approx v_F^2\tau_e$，v_F 为费米速度，τ_e 为平均自由时间，$N(E_F)$ 为费米能级的态密度.(i)从物理上说明 D 对 $N(E_F)$ 的依赖；(ii)计算 σ 对电子密度的依赖关系分别对(1)中的三种情形进行讨论.

解　(1) (i)考虑长为 L 的直线段，此时粒子的本征波函数为

$$\sin\frac{n\pi x}{L},\quad n=1,2,\cdots$$

由薛定锷方程知，量子化能级是

$$E_n=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi n}{L}\right)^2$$

所以，

$$n=\frac{L}{\pi}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}E^{1/2}$$

每一个 n 对应的状态数为 $\frac{d\overline{N}}{dn}=2$，这是自旋简并的结果.所以，态密度

$$N(E)=\frac{d\overline{N}}{dE}=\frac{d\overline{N}}{dn}\cdot\frac{dn}{dE}=2\frac{dn}{dE}=\frac{L}{\pi}\left(\frac{2m}{\hbar^2E}\right)^{1/2}$$

(ii)考虑区域边长为 L 的正方形($L^2=A$)，此时粒子的本征波函数为

$$\sin\frac{n_x\pi x}{L}\sin\frac{n_y\pi y}{L},\begin{cases}n_x=1,2,\cdots\\ n_y=1,2,\cdots\end{cases}$$

能级为

$$E(n_x,n_y)=\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{\pi^2}{L^2}(n_x^2+n_y^2)\equiv\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{L^2}n^2\equiv E(n)$$

n 到 $n+dn$ 之间的状态数为

$$2\cdot\frac{1}{4}\cdot 2\pi n dn=\pi n dn$$

所以，态密度为

$$N(E)=\pi n\frac{dn}{dE}=\frac{mL^2}{\pi\hbar^2}=\frac{mA}{\pi\hbar^2}$$

(iii)在三维立方体中，能级为 $E(n)=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi n}{L}\right)^2(L^3=V)$

$$n^2=n_x^2+n_y^2+n_z^2$$

其中，$n_x=1,2,\cdots,n_y=1,2,\cdots,n_z=1,2,\cdots$，$n$ 到 $n+dn$ 之间的状态数为

$$2\times\frac{1}{8}\times 4\pi n^2 dn=\pi n^2 dn$$

所以，

$$N(E)=\pi n^2\frac{dn}{dE}=\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}E^{1/2}$$

(2) (i)平均自由时间反比于碰撞概率，而碰撞概率正比于费米面的态密度(由于温度 $T\ll T_F$，所以碰撞和散射只在费米面附近进行，这里假设弹性散射是决定性的).因此

$$\tau_e\propto\frac{1}{N(E_F)}$$

扩散率为

$$D\approx\bar{v}l=\bar{v}^2\tau_e\propto v_F^2/N(E_F)$$

式中，平均自由程 $l=\bar{v}\tau_e$，平均速率 $\bar{v}\approx v_F$，v_F 是费米速度.

(ii)此时，电导率 $\sigma=e^2DN(E_F)\propto e^2v_F^2\propto E_F$. 记总电子数为 N，电子数密度为 n，则

$$n=\begin{cases}N/L & \text{(一维)}\\ N/A & \text{(二维)}\\ N/V & \text{(三维)}\end{cases}$$

费米能量为

$$E_F=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi z}{L}\right)^2$$

式中，z 与总粒子数 N 的关系为

$$N=\begin{cases}2\cdot z & \text{(一维)}\\ 2\cdot\dfrac{1}{4}\cdot\pi z^2 & \text{(二维)}\\ 2\cdot\dfrac{1}{8}\cdot\dfrac{4}{3}\pi z^3 & \text{(三维)}\end{cases}$$

所以，电导率为

$$\sigma\propto E_F\propto\begin{cases}n^2 & \text{(一维)}\\ n & \text{(二维)}\\ n^{2/3} & \text{(三维)}\end{cases}$$

这些结果与经典理论的结果差别很大，原因是只是费米面附近的电子对电导有贡献.

11.42 考虑室温下气体在管道内的流动，气体压力非常低，分子平均自由程比管道直径大得多.

(1) 估计在稳定流动下，压力梯度引起的净分子流是多大；

(2) 现有一容积 100L 的容器，通过一直径为 10cm、长为 1m 的管道接到真空，容器内初始压强为 10^{-5}mmHg，应用上述结果，估计要多长时间容器的压力才会降到 10^{-8} mmHg. 管道和容器壁面的漏气可以忽略不计.

解 (1) 设管道长度远大于分子平均自由程，则可认为沿着管道气体是处于压强不同但温度相同的局部平衡态. 由麦克斯韦速度分布求得在 x 方向上的平均速度为

$$v_0=\frac{\int_0^\infty v_x e^{-\frac{m}{2kT}v_x^2}dv_x}{\int_0^\infty e^{-\frac{m}{2kT}v_x^2}dv_x}=\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}$$

所以沿管道的分子流量为

$$\phi=-Av_0\cdot\Delta n=-Av_0l\frac{\Delta n}{l}=-Av_0l\frac{1}{kT}\left(\frac{\Delta p}{l}\right)$$

式中，A 是管道截面积，l 是平均自由程：

$$l=\frac{1}{n\sigma}=\frac{kT}{p\sigma}$$

故

$$\phi=-\frac{Av_0}{\sigma}\frac{1}{p}\frac{dp}{dx}$$

（2）就题中所给问题，压强 $p\leqslant10^{-5}$mmHg，故

$$l=\frac{kT}{p\sigma}\geqslant3\times10^2\mathrm{m}\gg1\mathrm{m}$$

平均自由程比管道长度大得多，上面的公式不能用. 但由于管道直径远小于管道长度，所以，$\phi=Av_0n$. 设容器内部初终状态均保持温度为 T 的热平衡，则

$$V\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t}=-Av_0n$$

式中，V 是容器体积，因此所需时间为

$$t=\frac{V}{Av_0}\ln\frac{n_i}{n_f}=\frac{V}{Av_0}\ln\frac{p_i}{p_f}=\frac{V}{A}\sqrt{\frac{\pi m}{2kT}}\ln\frac{p_i}{p_f}=0.4\mathrm{s}$$

式中，角标 i 与 f 分别代表初态与末态.

11.43　考察前题的宏观流动. 气体在膨胀中的冷却可以由下式表示：$\frac{T_0}{T}=1+\frac{M^2}{3}$，其中 T_0 为容器内的平衡温度，T 为膨胀后温度，M 为流速 v 与温度 T 下的声速 c 之比（即马赫数）.

（1）推导上述关系，即$\frac{T_0}{T}=1+\frac{M^2}{3}$；

（2）就$\frac{p_0}{p}$推导类似的关系，并在$\frac{p_0}{p}=10^4$ 时求 M；

（3）在$\frac{p_0}{p}=10^4$，$T_0=300$K 时求 T；

（4）求 $T\to0$K 时 v 的最大极限值.

解　（1）考虑一气团流经小孔的过程. 气团进入小孔时，气团所带内能为 Nc_vT_0，气体对气团做功为 $p_0V_0=NkT_0$；气团离开小孔时，内能为 Nc_vT，对外做功为 $pV=NkT$，动能为$\frac{1}{2}Nmv^2$. 因而有

$$c_pT_0=c_pT+\frac{1}{2}mv^2$$

其中，

$$c_p=c_v+k=\frac{\gamma}{\gamma-1}k,\quad \gamma=c_p/c_v$$

注意到 $c^2=(\partial p/\partial\rho)_s=\gamma kT/m$，$c$ 是声速，我们可得

$$\frac{T_0}{T}=1+\frac{\gamma-1}{2}M^2$$

对氩气有 $\gamma=5/3$，或$\frac{T_0}{T}=1+\frac{M^2}{3}$.

（2）利用绝热方程及（1）中的结果可得

$$\frac{p_0}{p}=\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}=\left(1+\frac{M^2}{3}\right)^{\frac{5}{2}}$$

因而

$$M=\sqrt{3\left[\left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{2}{5}}-1\right]}$$

当$\frac{p_0}{p}=10^4$时，$M=11$.

(3)
$$T=T_0\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{2}{5}}=7.5\text{K}$$

(4) $T\to 0$K 时，由能量方程得

$$\frac{1}{2}mv_m^2=c_pT_0$$

所以
$$v_m=\sqrt{\frac{2c_pT_0}{m}}=\sqrt{\frac{5kT_0}{m}}=557\text{m/s}$$

11.44 (1) 列出并简要解释推导玻尔兹曼动力学方程所做的假设；

(2) 玻尔兹曼碰撞积分通常写为$(\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v}_1,t)/\partial t)_{碰撞}=\int d^3\boldsymbol{v}_2\int d\Omega\sigma(\Omega)|\boldsymbol{v}_1-\boldsymbol{v}_2|(f'_1f'_2-f_1f_2)$，其中，$f_1\equiv f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v}_1,t)$，$f'_2\equiv f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v}_2,t)$，$\sigma(\Omega)$为碰撞$(\boldsymbol{v}_1,\boldsymbol{v}_2)\to(\boldsymbol{v}'_1,\boldsymbol{v}'_2)$的微分截面. 推出这个碰撞积分的表达式，解释这些假设是如何在各个步骤中引入的.

解 (1) (i)碰撞发生于空间同一点，这是因为碰撞时间一般远小于两次碰撞的时间间隔.

(ii)在$d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{v}$范围内，相空间的粒子数密度$f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)$无明显变化.

(iii)不同速度的两个粒子完全无关，即$\boldsymbol{v}_1$、$\boldsymbol{v}_2$两种粒子的数密度分布可用$f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v}_1,t)\cdot f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v}_2,t)$表示.

(iv)只考虑两体、有心力弹性碰撞.

(2) 根据假设(i)，不防只考虑$d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{v}_1$内$\boldsymbol{v}_1$粒子的变化率$(\partial f_1/\partial t)_{碰撞}$；由假设(ii)，一个$\boldsymbol{v}_1$粒子在$dt$间隔内被$\boldsymbol{v}_2$粒子散射到立体角$\Omega$方向的概率可写为$|\boldsymbol{v}_1-\boldsymbol{v}_2|\sigma(\Omega)\cdot f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v}_2,t)d\Omega d^3\boldsymbol{v}_2dt$；又由假设(iii)可得$\boldsymbol{v}_1$粒子被散射到$\Omega$方向的粒子数密度为$|\boldsymbol{v}_1-\boldsymbol{v}_2|\sigma(\Omega)\cdot f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v}_2,t)f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v}_1,t)d\Omega d^3\boldsymbol{v}_2d^3\boldsymbol{v}_1dt$. 同理，经碰撞$(\boldsymbol{v}'_1,\boldsymbol{v}'_2)\to(\boldsymbol{v}_1,\boldsymbol{v}_2)$，$d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{v}_1$内增加的$\boldsymbol{v}_1$粒子数密度为$|\boldsymbol{v}'_1-\boldsymbol{v}'_2|\sigma(\Omega)f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v}'_2,t)\cdot f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v}_1,t)d\Omega d^3\boldsymbol{v}'_2d^3\boldsymbol{v}'_1dt$；由假设(iv)可得$d^3\boldsymbol{v}_1d^3\boldsymbol{v}_2=d^3\boldsymbol{v}'_1d^3\boldsymbol{v}_2$和$|\boldsymbol{v}_1-\boldsymbol{v}_2|=|\boldsymbol{v}'_1-\boldsymbol{v}'_2|$. 因此，经碰撞$\boldsymbol{v}_1$粒子的数密度的变化为

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{碰撞}=\int d^3\boldsymbol{v}_2\int d\Omega\sigma(\Omega)|\boldsymbol{v}_1-\boldsymbol{v}_2|(f'_1f'_2-f_1f_2)$$

三、气体分子的泻流

11.45 一宇宙飞船的体积为V，充有双原子分子理想气体，分子质量为m. 船壁有一小孔，小孔面积为A，孔径小于气体分子的平均自由程. 试求船内气体温度及分子数密度随时间变化的规律.

解 由于小孔孔径小于气体分子平均自由程，可认为船内气体始终处于平衡态，遵守麦克斯韦速率分布

$$f(v)=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}v^2\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \tag{1}$$

由能量按自由度均分定理，气体分子的平均平动动能为 $3kT/2$，平均转动动能为 kT. 因此，船内气体分子的平均能量为 $5kT/2$. 经小孔泄漏到外空的气体，分子速率分布律

$$g(v) \propto v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \tag{2}$$

因而船外分子的平均平动动能为

$$\frac{\int_0^\infty \frac{1}{2}mv^5 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\mathrm{d}v}{\int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\mathrm{d}v} = 2kT \tag{3}$$

船外气体分子的平均转动动能仍为 kT. 因而，船外气体分子的平均能量为 $3kT$. 在泄漏中，船内气体不仅分子数减少，而且分子的平均能量也减少，这是因为泄漏在船外的分子比船内的分子具有更大的平均能量；因而船内气体温度会降低.

设在时刻 t 船内的分子数密度为 $n=n(t)$，温度为 $T=T(t)$，则能量密度为

$$u = \frac{5}{2}nkT \tag{4}$$

在 $\mathrm{d}t$ 时间内，船内气体粒子数密度的减少量为

$$\mathrm{d}n = -\frac{1}{4}n\bar{v}\frac{A}{V}\mathrm{d}t \tag{5}$$

式中，$\bar{v}=\sqrt{8kT/\pi m}$是船内气体分子的平均速率. 在 $\mathrm{d}t$ 时间内，船内气体能量密度的减少量为

$$\mathrm{d}u = 3kT\mathrm{d}n \tag{6}$$

式中，$\mathrm{d}n<0$. 由式(4)与(6)可得

$$\frac{\mathrm{d}n}{n} = 5\frac{\mathrm{d}T}{T} \tag{7}$$

由式(7)可得

$$n(t) = n_0\left(\frac{T}{T_0}\right)^5 \tag{8}$$

式中，n_0 是船内气体在开始计时时的分子数密度，T_0 是船内气体在开始计时时的温度. 利用式(5)，可把式(7)化为

$$\frac{\mathrm{d}T}{T^{3/2}} = -\frac{A}{20V}\sqrt{\frac{8k}{\pi m}}\mathrm{d}t \tag{9}$$

积分式(9)，可得船内气体温度为

$$T(t) = T_0\left(1 + \frac{A}{40V}\sqrt{\frac{8kT_0}{\pi m}}\cdot t\right)^{-2} \tag{10}$$

由式(8)和(10)，船内气体分子数密度为

$$n(t) = n_0\left(1 + \frac{A}{40V}\sqrt{\frac{8kT_0}{\pi m}}\cdot t\right)^{-10} \tag{11}$$

11.46　考虑一个边长为 10cm 的立方体容器，盛有处于标准状态下的 He 气. 试估计单位时间内一个器壁面被原子碰撞的次数的量级.

解 标准状态下,压强 $p\approx10^6\mathrm{dyn/cm^2}$,温度 $T\approx273\mathrm{K}$,则单位时间的碰撞次数为

$$N\approx\frac{1}{6}\bar{v}n\cdot S=\frac{2pS}{3\sqrt{2\pi mkT}}\approx5\times10^{25}\mathrm{s}^{-1}$$

其中,$\bar{v}$ 为平均速率,n 为气体分子数密度,S 为一面器壁的表面积.

11.47 一体积为 $2V$ 的盒子被一薄隔片分为体积相等的两部分.左边含有压强为 p_0 的理想气体,右边为真空.隔片上开有面积为 A 的小孔.试求左边压强 p_1 随时间变化的函数关系.假定两边温度都是常数,将结果由平均速率 $\bar{v}$ 表示出来.

解 由于孔很小,我们假定左右两边的气体在任意时刻 t 都处于热平衡.设 $t=0$ 时左边单位体积内的粒子数为 n_0,则 t 时刻左边及右边单位体积内的粒子数分别为 $n_1(t)$ 及 $n_0-n_1(t)$.我们有

$$\frac{\mathrm{d}n_1(t)}{\mathrm{d}t}=-\frac{A}{4V}n_1\bar{v}+\frac{A}{4V}(n_0-n_1)\bar{v}$$

其中,$\bar{v}=\sqrt{\dfrac{8kT}{\pi m}}$ 为平均速率.上式中第一项是由于分子从左边逸向右边而使左边分子的减少率;第二项是由于分子从右边逸向左边而使左边分子的增加率.整理得

$$\frac{\mathrm{d}n_1(t)}{\mathrm{d}t}+\frac{A}{2V}n_1\bar{v}=\frac{A}{4V}n_0\bar{v}$$

考虑到初始条件 $n_1(0)=n_0$,解之得左边粒子数密度为

$$n_1(t)=\frac{n_0}{2}(1+\mathrm{e}^{-\frac{A\bar{v}t}{2V}})$$

左边压强为

$$p_1(t)=\frac{p_0}{2}(1+\mathrm{e}^{-\frac{A\bar{v}t}{2V}})$$

11.48 写出速度为 $\boldsymbol{v}$、温度为 T、分子质量为 M 的麦克斯韦速度分布的概率密度 $P(v_x,v_y,v_z)$.一个干净的固体表面暴露在此气体中时,它以速率 W(分子数/(s·cm²))吸收分子.如果在分子的法向速度分量小于 v_T 时,固体的吸收概率为零;大于 v_T 时,吸收概率为 1.试推导 W 的表达式.

解 麦克斯韦速度分布的概率密度为

$$P(v_x,v_y,v_z)=\left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{M}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}$$

设固体表面的法线方向为 x 轴方向,则速度分量 v_x 的分布率为

$$P(v_x)=\left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{-\frac{M}{2kT}v_x^2}$$

由此得

$$W=\int_{v_T}^{\infty}nv_xP(v_x)\mathrm{d}v_x=n\left(\frac{kT}{2\pi M}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{-\frac{Mv_T^2}{2kT}}$$

其中 n 为分子数密度.

11.49 一个体积为 V 的薄壁容器,其内含有 N_0 个理想气体分子,保持温度不变,从时刻 $t=0$ 开始,容器内的分子通过器壁上面积为 A 的小孔向外逸出.假定容器外的压强

可以忽略，计算单位时间内从孔中逸出的分子数及时刻 t 容器中还存在的分子数. 将结果以 N_0、A、V 及平均速率 $\bar{v}$ 表示出来.

解　由麦克斯韦速度分布率可求得，单位时间内碰撞到单位器壁上的粒子数为 $\frac{1}{4}n\bar{v}$，其中 n 为粒子数密度，$\bar{v}$ 为平均速率. 因此，单位时间内从面积为 A 的小孔中逸出的分子数为

$$-\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}=\frac{A}{4}n\bar{v}=\frac{A}{4V}N\bar{v}$$

考虑到初始条件 $N(0)=N_0$，解之得

$$N(t)=N_0\mathrm{e}^{-A\bar{v}t/4V}$$

此即 t 时刻容器内还存在的分子数.

11.50　一个容器中温度为 T、压强为 p 的气体通过器壁上面积为 A 的小孔向外界真空逸出，假定孔的半径远小于气体的平均自由程.

(1) 粗略估计质量的逸出速率；

(2) 如果气体是混合的，其相对质量逸出率是否仅与相对含量有关？

解　(1) 由于气体分子的平均自由程远大于小孔的半径，因此我们可以认为容器中的气体一直处于平衡，即满足麦克斯韦速度分布率. 设 n 为时刻 t 容器中单位体积内的粒子数，则底面积为 A、高为 v_x 的平行六面体内，速度在 v_x 与 $v_x+\mathrm{d}v_x$ 间的粒子数为

$$\mathrm{d}N'=An\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}v_x\mathrm{d}v_x$$

所以，单位时间内进入真空的粒子数比率，亦即质量比率为

$$\frac{M'}{M}=\frac{N'}{Vn}=\frac{A}{V}\int_0^{\infty}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}v_x\mathrm{d}v_x=\frac{A}{4V}\bar{v}$$

其中 $\bar{v}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ 为平均速率.

(2) 若是混合气体，则各分气体分别满足各自的麦克斯韦分布. 由上述结果知，相对质量逸出率 $(M_1'+M_2')/(M_1+M_2)$ 不但与相对含量有关，还与各气体分子的质量(平均速率)有关.

11.51　考虑一个二维经典系统，其哈密顿量为

$$H=\frac{1}{2m}(P_1^2+P_2^2)+\frac{1}{2}\mu^2(x_1^2+x_2^2)-\frac{1}{4}\lambda(x_1^2+x_2^2)^2$$

该哈密顿量所描述的势阱中有 N 个质量为 m 的粒子、处于温度为 T 的热平衡态. T 很小，绝大部分粒子处于势阱的二次项部分，但少数能量高的粒子也能从势阱中逃掉. 在势的一维剖面中，势阱边缘在 $x_1=b$ 处，见图 11.8，b 可以从哈密顿量 H 表达式求出. 求粒子越过势阱边缘逃脱的速率.

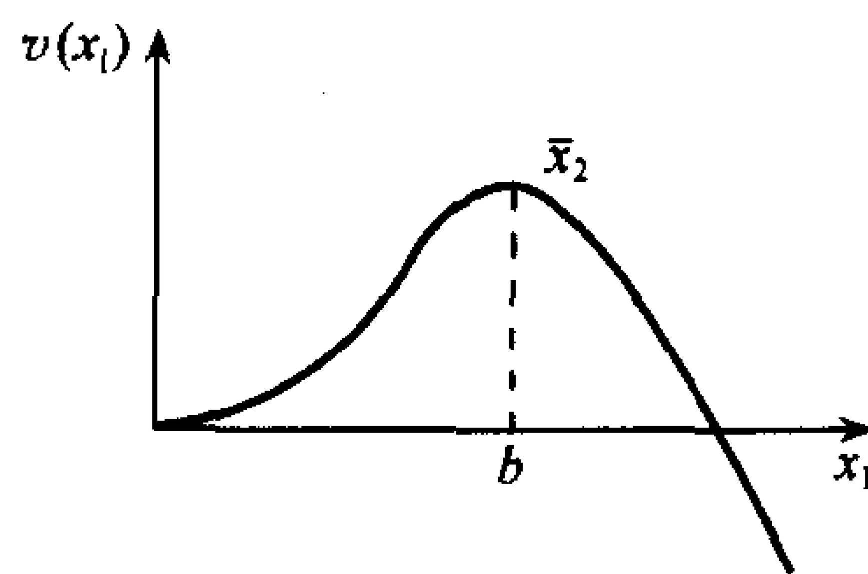


图 11.8

解　由哈密顿量可求得 $b=\mu/\sqrt{\lambda}$. 设 $b\gg l$，l 为气体

分子的平均自由程. 这样即使在势阱边缘,气体仍因为碰撞而处于热平衡态. 只要考虑在边缘附近的分子是如何逃逸的就可以了. 分子的逃逸速率.

$$\Gamma=\int 2\pi b v_x n(b) f \mathrm{d}\boldsymbol{v} \Big/ \int f \mathrm{d}\boldsymbol{v}=2\pi b n(b) \frac{\int_0^{\infty} v_x \mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v_x^2} \mathrm{d} v_x}{\int \mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v_x^2} \mathrm{d} v_x}=\pi b n(b) \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}$$

其中,$n(b)$为边缘处的分子数密度. 下面求 $n(b)$. 因为

$$n(r)=c\mathrm{e}^{-\frac{V(r)}{kT}}=c\mathrm{e}^{-\frac{1}{kT}\left(\frac{1}{2}\mu^2 r^2-\frac{\lambda}{4}r^4\right)}$$

其中,c 为归一化因子,由下式确定:

$$N=\int 2\pi r n(r) \mathrm{d} r=2\pi c \int r \mathrm{e}^{-\frac{1}{kT}\left(\frac{\mu^2}{2}r^2-\frac{\lambda}{4}r^4\right)} \mathrm{d} r$$

由于粒子大部分集中于势阱的二次项部分,上面积分可近似如下:

$$\begin{aligned}
N&=\int 2\pi r n(r) \mathrm{d} r=2\pi c \int r \mathrm{e}^{-\frac{\mu^2 r^2}{2kT}}\left(1+\frac{\lambda r^4}{4kT}\right) \mathrm{d} r \\
&=2\pi c \frac{2kT}{\mu^2}\left[\int_0^{\infty} t \mathrm{e}^{-t^2} \mathrm{d} t+\frac{\lambda}{4kT}\left(\frac{2kT}{\mu^2}\right)^2 \int_0^{\infty} t^5 \mathrm{e}^{-t^2} \mathrm{d} t\right] \\
&=\frac{4\pi kT}{\mu^2}\left(\frac{1}{2}+\frac{\lambda kT}{\mu^4}\right) c
\end{aligned}$$

所以,

$$c=\frac{N\mu^2}{4\pi kT} \cdot \frac{1}{\frac{1}{2}+\frac{\lambda kT}{\mu^4}}$$

$$n(b)=\frac{N\mu^2}{2\pi kT} \cdot \frac{1}{1+\frac{2\lambda kT}{\mu^4}} \mathrm{e}^{-\frac{\mu^4}{4kT\lambda}}$$

故分子逃逸速率

$$\Gamma=\frac{N\mu^3}{\sqrt{2\pi m\lambda kT}} \cdot \frac{1}{1+\frac{2\lambda kT}{\mu^4}} \mathrm{e}^{-\frac{\mu^4}{4kT\lambda}} \approx \frac{N\mu^3}{\sqrt{2\pi m\lambda kT}} \cdot \mathrm{e}^{-\frac{\mu^4}{4kT\lambda}}$$

11.52　一个密封的$\frac{1}{4}$L 的瓶子里装有 10^{-4}atm 的氧气,此瓶子被一宇航员留在月球的表面. 当瓶子温度为 400K 时,瓶子的薄壁上破了一个 2μm 的洞. 问瓶中分子数量将随时间怎样变化? 经多长时间后瓶中气体分子的数目减为原来的$\frac{1}{10}$? (可假定温度保持不变;玻尔兹曼常量 $k=1.38\times10^{-16}$erg/K.)

解　气体分子的平均自由程

$$\bar{\lambda}=\frac{1}{\sqrt{2}\,\pi d^2 n}=\frac{kT}{\sqrt{2}\,\pi d^2 p}$$

其中,$T=400$K,$d=3.6\times10^{-10}$m,$p=10^{-4}$atm≈10N/m^2,得 $\bar{\lambda}\approx10^{-3}$m. 因此,在任何时刻,我们都可认为瓶中气体处于热平衡.

由麦克斯韦分布得单位时间内瓶中分子数的减少为

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}=-\frac{AN}{4V}\bar{v},\quad \bar{v}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$N(t)|_{t=0}=N_0$$

由此得

$$N(t)=N_0\exp\left(-\frac{A}{4V}\bar{v}t\right)$$

即瓶中分子数随时间指数衰减.

设时刻 τ 时瓶中的粒子数为 N，则 $\tau=\frac{4V}{A\bar{v}}\ln\frac{N_0}{N}$，将 $\bar{v}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}\approx 514\mathrm{m/s}$，$V=0.25\times 10^{-3}\mathrm{m}^3$，$A=\pi\cdot(10^{-6})^2\mathrm{m}^2$，$N_0/N=10$ 代入上式，得 $\tau\approx 1.43\times 10^6\mathrm{s}$.

11.53　一个体积为 $2V$ 的绝热箱子被一层很薄的导热材料分成体积相等的两部分，一边充有 $p=1\mathrm{atm}$，$T=293\mathrm{K}$ 的刚球分子气体.

(1) 证明：单位时间碰到单位面积分隔层上的分子数是 $j=\frac{n\bar{v}}{4}$；

(2) 分隔层上开了一半径为 r 的小孔，孔口很小，两边气体还能分别保持热平衡，求两边气体的温度和压强对时间的依赖关系；

(3) 设分隔层是绝热的，简单定性地指出 $T(t)$，$p(t)$ 与(2)中有何不同.

解　(1) 麦克斯韦速度分布为

$$f\mathrm{d}\boldsymbol{v}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)/2kT}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$$

单位时间碰上单位面积分隔层的分子中，速度在($\boldsymbol{v}\sim\boldsymbol{v}+\mathrm{d}\boldsymbol{v}$)范围内的分子数为 $f\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z\cdot v_z n$，积分得

$$j=\frac{n}{4}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}=\frac{n}{4}\bar{v}$$

(2) 把气体看成理想气体，其内能只是温度的函数，因为箱子绝热，所以气体温度不变，只要求出两边分子数密度随时间的变化即可. 设 n_1、n_2 分别为两边的粒子数密度，V 为每边的体积，A 为小孔面积，则由

$$\begin{cases}V\dfrac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t}+\dfrac{A\bar{v}}{4}(n_1-n_2)=0\\[2ex] V\dfrac{\mathrm{d}n_2}{\mathrm{d}t}+\dfrac{A\bar{v}}{4}(n_2-n_1)=0\\[2ex] n_1(0)=\dfrac{N}{V}=n_1+n_2\\[2ex] n_2(0)=0\end{cases}$$

我们可得

$$\begin{cases}n_1=\dfrac{N}{2V}(1+\mathrm{e}^{-\alpha t})\\[2ex] n_2=\dfrac{N}{2V}(1-\mathrm{e}^{-\alpha t})\end{cases}$$

其中，$\alpha=\frac{A\bar{v}}{2V}=\frac{\pi r^2\bar{v}}{2V}$. 故压强

$$p_1=\frac{p_0}{2}(1+\mathrm{e}^{-\alpha t}),\quad p_2=\frac{p_0}{2}(1-\mathrm{e}^{-\alpha t})$$

式中，$p_0=NkT/V$.

(3) 当分隔层绝热时，我们仍然假设两边各自处于内部热平衡态. 开始，左边能量高的分子更易进入右边，故右边的温度要略高于初值，相应地左边要略低于初值. 由于绝热. (3)中的压强的变化要比(2)中快些. 变化情况如图 11.9(a)、(b)所示.

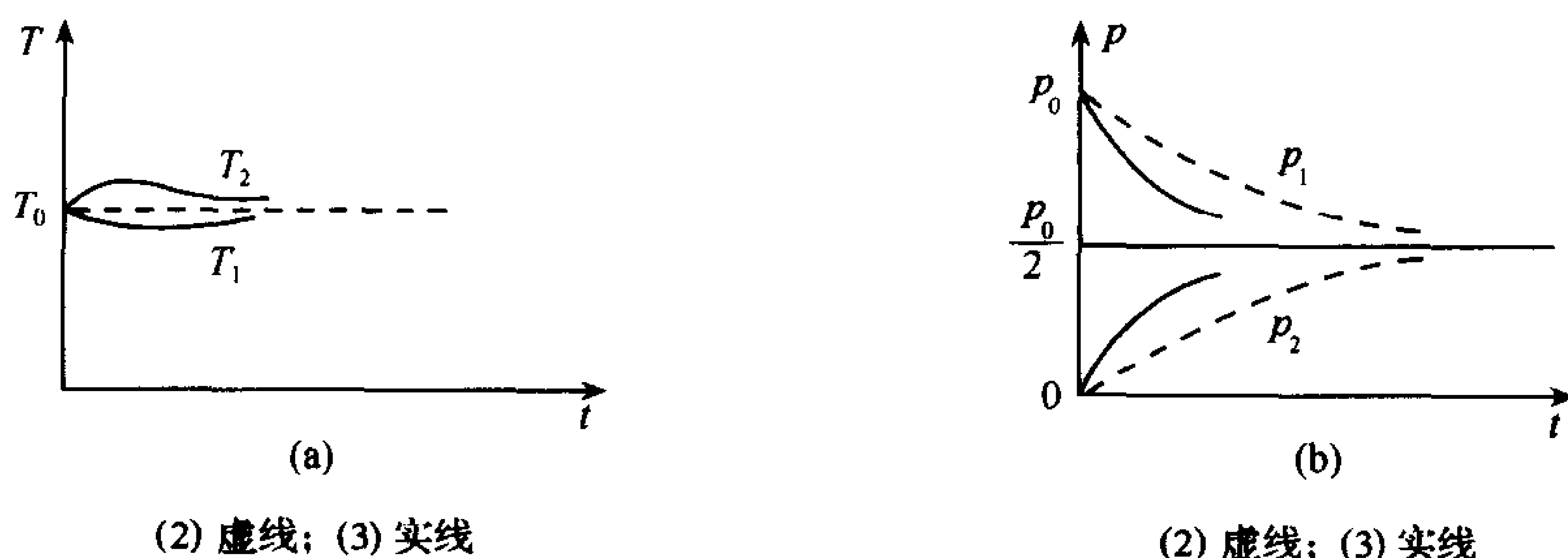


图 11.9

11.54 温度为 T 的二维理想气体由 N 个质量为 M 的单原子组成. 气体只能在 xy 平面上运动，这时压强 p 是单位长度(而不是面积)上所受的力.

(1) 给出表达式 $f(\boldsymbol{v})\mathrm{d}\boldsymbol{v}$，它表示$\boldsymbol{v}\sim\boldsymbol{v}+\mathrm{d}\boldsymbol{v}$ 范围内气体分子数(设可用经典极限)；

(2) 给出状态方程；

(3) 给出定容比热容和定压比热容；

(4) 给出单位时间内撞到单位长度器壁上的分子数的计算公式，用 M、T、N、A 表示.

解 (1) 按麦克斯韦速度分布

$$f\mathrm{d}\boldsymbol{v}\propto\mathrm{e}^{-\frac{M}{2kT}(v_x^2+v_y^2)}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y$$

故有

$$f\mathrm{d}\boldsymbol{v}=c\mathrm{e}^{-\frac{Mv^2}{2kT}}v\mathrm{d}v$$

其中，$c=MN/kT$ 为归一化常数，由

$$N=\int_0^\infty f\mathrm{d}\boldsymbol{v}$$

确定. 因此

$$f\mathrm{d}\boldsymbol{v}=\frac{MN}{kT}v\mathrm{e}^{-\frac{Mv^2}{2kT}}\mathrm{d}v$$

(2)、(3)、(4)先求撞到器壁上的分子数，由麦克斯韦分布

$$f\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y=\frac{MN}{2\pi kT}\mathrm{e}^{-\frac{M}{2kT}(v_x^2+v_y^2)}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y$$

故单位时间内撞到单位长度器壁上的分子数为

$$n=\iint_{v_x>0}\frac{v_x}{A}\cdot\frac{MN}{2\pi kT}\mathrm{e}^{-m(v_x^2+v_y^2)/2kT}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y=\frac{N}{A}\cdot\sqrt{\frac{kT}{2\pi M}}=\frac{1}{4}n\,\bar{v}$$

其中，A 为体系面积 $n=N/A$，$\bar{v}=\sqrt{8\text{kJ}/\pi M}$. 压强为

$$p=\iint\frac{2Mv_x^2}{A}f\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y=\frac{N}{A}kT=nkT$$

故状态方程为 $pA=NkT$.

由能量均分定理知，定容比热容 $c_{\mathrm{v}}=Nk$，定压比热容

$$c_{\mathrm{p}}=c_{\mathrm{v}}+Nk=2Nk$$

11.55　一定量的氩气，盛于温度 $T_0=300\text{K}$ 的容器中.

(1) 求分子的最概然速率；

(2) 器壁上开了个小孔，气体通过小孔向外泻流，求泻出器壁分子的最概然速率；

(3) 器壁内外的压强控制得恰好保持气体的宏观运动，且孔壁产生的黏性、湍流和传热等效应可以忽略不计. 在这种扩散流动中，气体冷却到 $T=30\text{K}$，求低温下的声速；

(4) 求低温下平均流动速率.

解　(1) 麦克斯韦分布为

$$f\mathrm{d}\boldsymbol{v}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}\mathrm{d}\boldsymbol{v}$$

或

$$f\mathrm{d}\boldsymbol{v}=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}v^2\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}\mathrm{d}v$$

最概然速率即是使 f 取最大值的 v. 由 $\frac{\partial f}{\partial v}=0$，得

$$v_p=\sqrt{\frac{2kT_0}{m}}=352\text{m/s}$$

式中，$T_0=300\text{K}$，$m=39.9\times1.66\times10^{-27}\text{kg}$.

(2) 泻流气体的速率分布

$$F\mathrm{d}v=av^3\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}\mathrm{d}v$$

其中，a 为归一化因子. 由 $\frac{\partial F}{\partial v}=0$，得

$$v_m=\sqrt{\frac{3kT_0}{m}}=431\text{m/s}$$

(3) 声速为

$$c=\sqrt{\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\rho}\right)_s}$$

利用绝热方程 $p=\rho^\gamma\times$常数，得

$$c=\sqrt{\gamma\frac{kT}{m}}$$

其中，$T=30\text{K}$，$\gamma=c_{\mathrm{p}}/c_{\mathrm{v}}$ 为比热容比. 对于氩气，$\gamma=\frac{5}{3}$，故声速

$$c=101\text{m/s}$$

(4) 平均流速为

$$\bar{v}=\int v\cdot v^3 e^{-\frac{m}{2kT_0}v^2}dv\Big/\int v^3 e^{-\frac{m}{2kT_0}v^2}dv=\frac{3}{2}\sqrt{\frac{\pi kT_0}{2m}}=468\text{m/s}$$

四、原子束，分子束

11.56　在一次实验中，一束银原子从一个高温炉中射出，炉内有温度为 $T=1200\text{K}$ 的银蒸气. 这束银原子通过一个小圆孔得到准直(图 11.10).

(1) 试论证，通过缩小圆孔口径 a，不可能无限地减小光斑的直径 D；

(2) 如果屏距圆孔 $L=1\text{m}$，估计 D 的最小值(不妨假设所有银原子在原子束方向有相同的动量). $M_{\text{Ag}}=1.8\times10^{-22}\text{g}$.

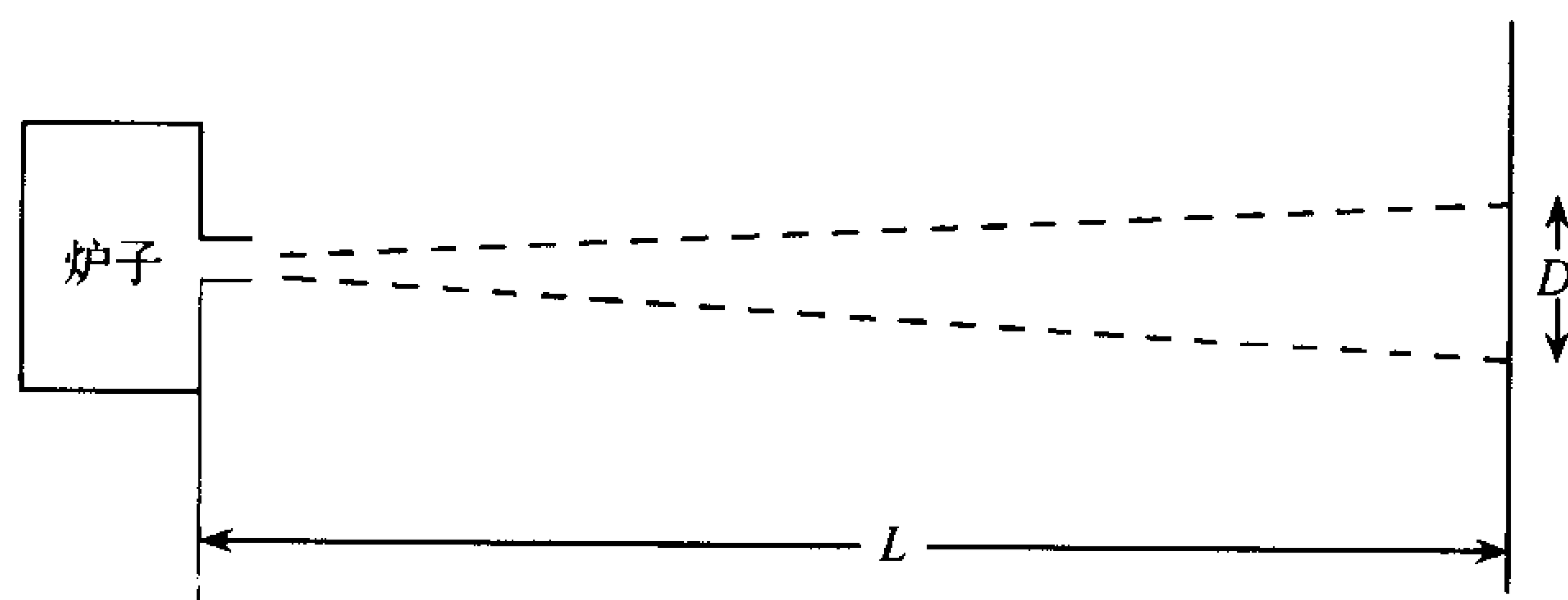


图 11.10

解　(1) 根据测不准关系，如果 a 越小，经过圆孔的银原子在横向的动量分量就越不确定，导致光斑变大.

(2) 由测不准关系，出射原子偏角

$$\theta\approx\frac{\lambda}{a}=\frac{h}{pa}=\frac{h}{a\sqrt{3mkT}}$$

式中动量 $p=\sqrt{2m\bar{\varepsilon}}=\sqrt{3mkT}$，$m=M_{\text{Ag}}$. 所以，$D=a+2\theta\cdot L=a+\dfrac{2hL}{a\sqrt{3mkT}}$，由 $\partial D/\partial a=0$ 可得

$$D_{\min}=2\frac{(2hL)^{1/2}}{(3mkT)^{1/4}}=8.0\times10^{-6}\text{m}$$

故光斑的最小直径大约是 $80\times10^3\,\text{Å}$.

11.57　一束高能(>100eV)中性氢原子，穿过封闭等离子体装置器壁上的一小孔射出(图 11.11). 描述你用来测量这些原子的能量分布的仪器.

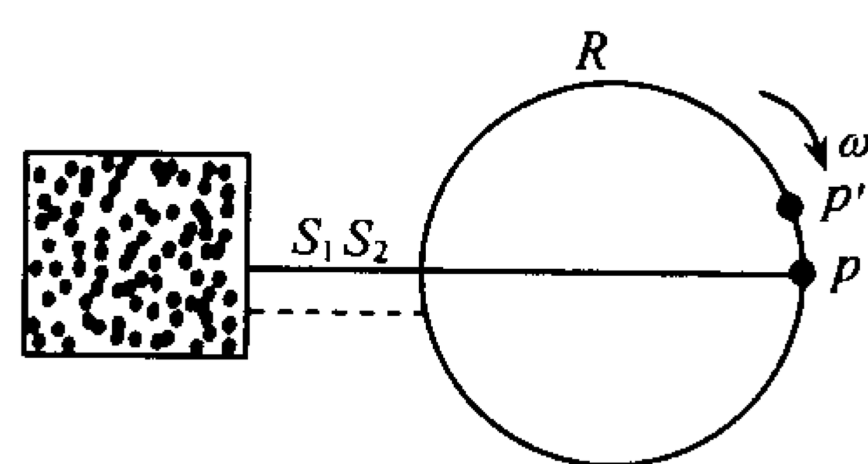


图 11.11

解　仪器装置如图 11.11 所示. 原子束在穿过狭缝 S_1 及 S_2 后进入直径为 D 的圆筒 R，圆筒 R 以角速度 ω 绕其中心轴转动. 设原子落在圆筒上的 P' 点，$\widehat{PP'}=s$，则在原子从 S_2 到达 P' 点这段时间 t 内，R 所转过的角度为 $\theta=\omega t$. 因此

$$s=\frac{D}{2}\cdot\theta=\frac{1}{2}\frac{D^2\omega}{v}$$

原子的能量 $\epsilon=\frac{m}{2}v^2=\frac{mD^4\omega^2}{8s^2}$. 由此可见，一定的 s 值与一定的 ϵ 值对应. 只要我们测量到原子在各 s 处沉积的厚度，就能确定原子按能量的分布.

11.58　通常形成分子束的方法是在器壁上开个小孔，让分子泻流至外面的真空. 分子束的总强度定义成单位时间内逸出的分子数. 求在下列情况下分子束总强度的变化：

(1) 小孔面积增大为 4 倍；

(2) 气体压强不变，温度增加为 4 倍；

(3) 温度不变；压强增加为 4 倍；

(4) 温度和压力不变，使用一种分子质量是原分子质量 4 倍的气体.

解　分子束总强度为

$$I=\frac{1}{4}n\bar{v}A$$

式中，分子数密度 $n=p/kT$，p 为压强，T 为温度；分子平均速率 $\bar{v}=\sqrt{8kT/\pi m}$，m 是分子质量；A 是小孔面积. 因此

$$I=\frac{1}{4}Ap\sqrt{\frac{8}{\pi mkT}}$$

在其他因素不变时，

(1) $A\to 4A$，则 $I\to 4I$；

(2) p 不变，$T\to 4T$，则 $I\to\frac{I}{2}$；

(3) T 不变，$p\to 4p$，则 $I\to 4I$；

(4) T,p 不变，$m\to 4m$，则 $I\to\frac{I}{2}$.

11.59　图 11.12 是一简单的分子束装置. 炉内贮有 $T=300\text{K}$ 的氢气，压强为 $p=1\text{mmHg}$，炉壁上开有一直径为 $d=100\mu\text{m}$ 的小孔，d 远小于气体的平均自由程. 经过准直缝以后，分子束的扩散角为 $\Delta\theta=1\text{mrad}$. 求

(1) 分子束中速率分布；

(2) 分子束中分子平均速率；

(3) 最概然速率；

(4) 分子束强度，即单位时间通过最后一道准直缝的分子数；

(5) H_2 分子的平均转动能量.

解　(1) 麦克斯韦速度分布为

$$n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{m}{2kT}v^2}d\boldsymbol{v}$$

通过小孔出射的分子束的速率分布为

$$nv^3\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{m}{2kT}v^2}dv\Delta\Omega$$

式中，立体角 $\Delta\Omega=\pi(\Delta\theta)^2$.

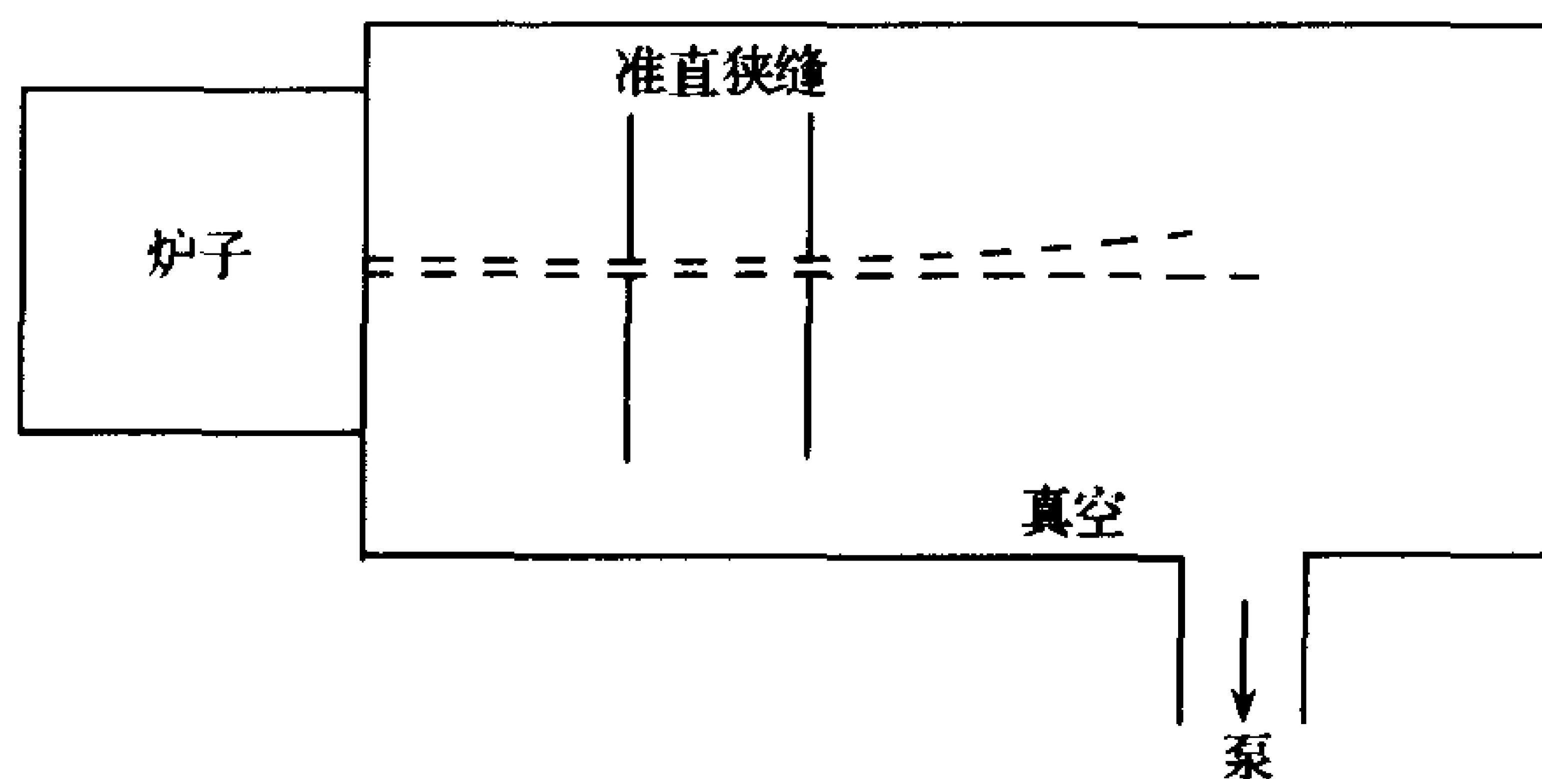


图 11.12

(2) 平均速率

$$\bar{v}=\frac{\int v\cdot v^3 e^{-\frac{m}{2kT}v^2}dv}{\int v^3 e^{-\frac{m}{2kT}v^2}dv}=\frac{3}{2}\sqrt{\frac{\pi kT}{2m}}$$

(3) 最概然速率 v_p 满足

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(v^3 e^{-\frac{m}{2kT}v^2}\right)\bigg|_{v=v_p}=0$$

从而得

$$v_p=\sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

(4) 分子束强度

$$N=nA\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^3 dv\Delta\Omega=\frac{A}{2}n\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}(\Delta\theta)^2$$

$$=\frac{A}{2}\frac{p}{kT}\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}(\Delta\theta)^2=1.1\times 10^{11}\text{s}^{-1}$$

式中，$A=\pi d^2/4$ 是小孔面积.

(5) 分子束中分子的平均转动能量和炉内分子一样，由能量均分定理，平均转动能量为 kT.

11.60 图 11.13 是一种能产生具有良好准直性原子束的装置. 炉内温度为 $T=550\text{K}$，其中充有钠蒸气，压强为 $p=6\times10^{-3}\text{Torr}$. 炉壁上开有一个 10mm×0.1mm 的长方形小孔. 准直器 C 具有和小孔相同的形状和尺寸. 通过准直器 C 的钠原子就是我们要考虑的原子束. 钠原子的原子量是 23，图中距离 d 为 10cm.

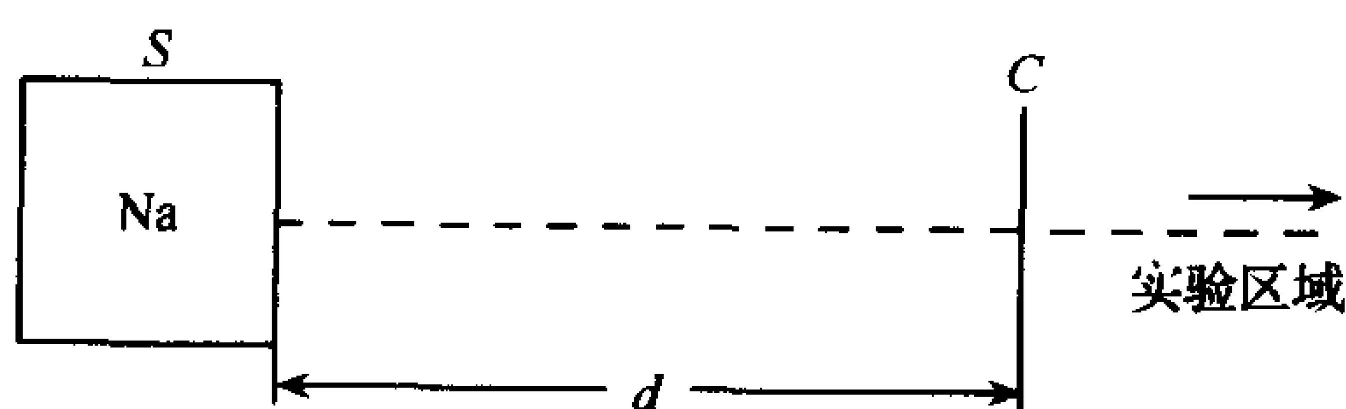


图 11.13

(1) 计算每秒钟通过 C 的钠原子数 ϕ;

(2) 求原子束中的速率分布 $D(v)$, $D(v)\mathrm{d}v$ 表示原子速度在 $v\sim v+\mathrm{d}v$ 之间的概率;

(3) 原子束飞行的空间显然应该是真空. 估计(用 Torr 为单位)为使原子束在 1m 范围内保持良好准直性,真空的压力是多少?

解 (1) 麦克斯韦速度分布

$$f\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$$

从面积 A 逸出的原子,速度在 $\boldsymbol{v}\sim\boldsymbol{v}+\mathrm{d}\boldsymbol{v}$ 范围内的有

$$nAv_xf\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$$

通过第二个小孔,即准直器 C 的原子数为

$$\phi=nA\int\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}v_x\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z=nA\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^3\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}\mathrm{d}v\cdot\int\cos\theta\mathrm{d}\Omega$$

$$=nA\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\frac{1}{2}\left(\frac{2kT}{m}\right)^2\frac{A}{d^2}=\frac{A^2}{2\pi d^2}\cdot\frac{p}{kT}\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}$$

其中, $A=10\times0.1=1.0(\mathrm{mm}^2)=10^{-6}(\mathrm{m}^2)$

$$d=10\mathrm{cm}=1.0\times10^{-1}\mathrm{m}$$

$$p=6\times10^{-3}\mathrm{Torr}=0.80\mathrm{N/m^2}$$

$$T=550\mathrm{K}$$

故可得

$$\phi=6\times10^{11}\mathrm{s}^{-1}$$

(2) 原子束中速率分布

$$D(v)\mathrm{d}v=cv^3\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}\mathrm{d}v$$

其中 c 为归一化常数. 由

$$1=\int_0^\infty D(v)\mathrm{d}\boldsymbol{v}=c\left(\frac{2kT}{m}\right)^2\cdot\frac{1}{2}$$

可得 $c=2(m/2kT)^2$. 故原子束内的概率密度为

$$D(v)=2v^3\left(\frac{m}{2kT}\right)^2\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}$$

(3) 设真空室是在室温下, $T=300\mathrm{K}$, 由平均自由程 $l=1\mathrm{m}$, 得压强为

$$p\approx\frac{kT}{l\sigma}=\frac{1.38\times10^{-23}\times300}{1\times10^{-20}}=0.414(\mathrm{Pa})=3\times10^{-3}(\mathrm{Torr})$$

11.61 在 $T_0=1000\mathrm{K}$ 的加热炉内的铍蒸气,通过小孔逸出而形成一束平行的铍原子束见图 11.14.

(1) 如果原子束行进 $L=1\mathrm{m}$ 而损失小于 $\frac{1}{e}$, 问真空中背景气体($T=300\mathrm{K}$)的压强应是多少? 设碰撞截面 $\sigma=10^{-16}\mathrm{cm}^2$, 忽略原子束内部的碰撞;

(2) 原子束中原子飞行 $L=1\mathrm{m}$ 的平均时间 $\bar{\tau}$ 是多少? 给出 $\bar{\tau}$ 的精确计算公式,不求积分给出 $\bar{\tau}$ 的数值估计; (3) 如果铍原子打到远处墙上并粘在上面,求由此产生的压强. 设束

中粒子数密度为 $10^{10}/\text{cm}^3$，把这压强与背景气体的压强作一比较.

解　(1) 原子束的损失为 $1-\exp(-x/l)$，l 为平均自由程，若要损失小于 $\frac{1}{\text{e}}$，则 L 要小于 $l\cdot\ln\left(\frac{e}{e-1}\right)$，因而粒子数密度

$$n=\frac{1}{l\sigma}<\frac{1}{L\sigma}\ln\left(\frac{e}{e-1}\right)$$

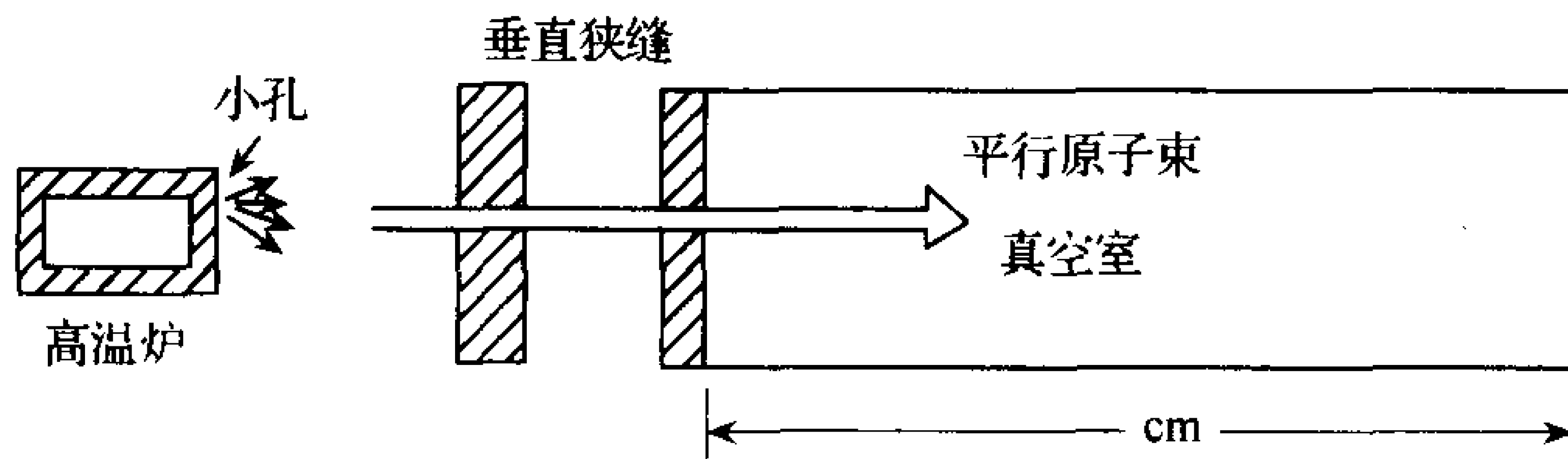


图 11.14

故压强

$$p=nkT<\frac{kT}{L\sigma}\ln\left(\frac{\text{e}}{\text{e}-1}\right)=0.18\text{N/m}^2$$

(2) x 方向速度为 v_x 时，飞行时间为 $\frac{L}{v_x}$，而束中粒子数分布为 $f\text{d}v_x\propto v_x\text{e}^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\text{d}v_x$，于是

$$\tau=\frac{\int_0^\infty \frac{L}{v_x}\cdot v_x\text{e}^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\text{d}v_x}{\int_0^\infty v_x\text{e}^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\text{d}v}=L\sqrt{\frac{\pi m}{2kT}}=1.3\times10^{-3}\text{s}$$

(注：这里没有计及背景气体的碰撞散射.)

(3) 速度在 $v_x\sim v_x+\text{d}v_x$ 间的粒子打在墙上所产生的压强为

$$n\,\frac{(v_xA)mv_xf\text{d}v_x}{A}$$

故铍原子产生的压强

$$p_0=n\frac{\int mv_x^2\cdot v_x\text{e}^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\text{d}v_x}{\int v_x\text{e}^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\text{d}v_x}=2nkT_0=3\times10^{-4}\text{N/m}^2$$

这远小于背景气体的压强.

[General Information]
书名=热学　热力学　统计物理
作者=郑久仁
页数=420
SS号=11497847
出版日期=2005年09月第1版